

- I. *Ueber die Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge, nebst der Beschreibung eines Versuchs über das Herausfallen des Schenkelkopfs aus der Pfanne im luftverdünnten Raume¹⁾; von Wilhelm Weber in Göttingen und Eduard Weber in Leipzig.*
-

So wie man bei einem Mühlwerke, zum Beispiel bei einer Handmühle oder Wassermühle, aus der beobachteten und gemessenen Bewegung auf die Kräfte zurückschliessen kann, die der Arbeiter, oder das die Mühle treibende Wasser ausübt, eben so muss es auch gelingen, durch Beobachtung und Messung gewisser Bewegungen des menschlichen Körpers auf die Kräfte zurückzuschliessen, die zu ihrer Hervorbringung nothwendig waren, gleichgültig, woher diese Kräfte röhren, sey es von einem lebendigen Wesen, oder bedingt durch Naturge-

I) Folgender Aufsatz ist der Auszug aus einem Vortrage, den Prof. VV. Weber bei Gelegenheit der Versammlung der deutschen Naturforscher in Jena hielt, indem er die eben erschienene Schrift vorlegte: »Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge, eine anatomisch-physiologische Untersuchung von den Brüdern Wilhelm Weber, Professor in Göttingen, und Eduard Weber, Prosektor in Leipzig; nebst einem Hefte mit 17 Tafeln anatomischer Abbildungen. Göttingen, bei Dietrich, 1836.« — Der Inhalt dieser Schrift veranlaßte Hrn. Alexander von Humboldt die Verfasser aufzufordern, über die darin nachgewiesene Aequilibrirung des am Rumpfe hängenden Beins durch den Druck der atmosphärischen Luft, einen neuen Versuch zu machen, welcher zu einer Erklärung der grossen Ermüdung der Beine beim Gehen auf sehr hohen Bergen führte. Dieser Versuch wurde in Berlin wirklich angestellt, und soll zum Schlusse dieses Aufsatzes beschrieben werden.

P.

setze. Es ist aber nicht möglich, alle Bewegungen des menschlichen Körpers auf diese Weise zu erforschen und dadurch zu einer vollständigen Mechanik aller Theile zu gelangen, sondern man muss nur diejenigen Bewegungen auswählen, deren Untersuchung übersehbar und nützlich werden kann, Bewegungen, die in einem einfachen Zusammenhänge unter einander stehen und regelmäßig fortduern oder wiederkehren.

Solcher Bewegungen giebt es aber im menschlichen Körper nicht bloß eine, sondern mehrere, z. B. die regelmäfsigen und fortwährend sich wiederholenden Bewegungen des Athmens und die des Pumpwerks, wodurch das Blut fortbewegt wird, — des Herzens. Hieher gehört auch der Mechanismus der Gehwerkzeuge, wovon jeder nicht nur den Zweck kennt, sondern auch weiss, wie regelmäfsig und wie lange die Bewegungen desselben fortdauern und sich wiederholen können. Die Mechanik der Arme ist in dieser Beziehung der Mechanik der Beine nicht zu vergleichen; denn man sieht zwar bei Handwerkern und Handlangern Stunden lang den Mechanismus der Arme in regelmäfsiger Wirksamkeit; es giebt aber keine solche Wirksamkeit der Arme, die bei allen Menschen auf gleiche Weise stattfände, und als einziger wahrer Zweck des ganzen Mechanismus betrachtet werden könnte.

Wir wollen in diesem Aufsatze zuerst die einfachsten Thatsachen vor die Augen führen, die uns besonders Veranlassung gegeben, die Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge einer mehr physikalischen Betrachtung zu unterwerfen, als bisher geschehen war. Sodann wollen wir in wenigen Sätzen auszusprechen versuchen, wie es uns gelungen ist, geleitet durch diese Thatsachen, eine physikalische Ansicht von dem ganzen Mechanismus der Gehwerkzeuge zu begründen.

1) Thatsachen zur Begründung einer Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge.

Erste Thatsache. Beim schnellsten Gehen ist die Schrittdauer der halben Dauer einer Schwingung des nur von seiner Schwere getriebenen, als Pendel schwingenden Beines gleich.

Es ist ein einfacher physikalischer Versuch, den wir gemacht haben, von einem Leichname ein Bein abzuschneiden und durch die Mitte seines Schenkelkopfs eine Axe zu schlagen, um welche man das Bein wie ein Pendel schwingen lässt. Die Bewegungen des Beins sind unter diesen Verhältnissen von den eigenthümlichen Kräften, die sonst einem organischen Wesen zukommen, ganz unabhängig, und folgen, wie bei einem Pendel, nur den Gesetzen der Schwere. Misst man unter diesen Verhältnissen die Schrittdauer des Beins, und vergleicht diese rein physikalische Angabe mit der gemessenen Dauer der Schritte beim schnellsten Gehen (bei einem lebenden Menschen von gleicher Größe wie jener Leichnam), so ergiebt sich die oben angeführte merkwürdige Thatsache, dass die Schrittdauer der halben Dauer einer Schwingung gleich ist¹). Wir haben diese Thatsache benutzt, um das Tempo der Schritte beim schnellsten Gehen bei verschiedenen Menschen vorauszusagen, wozu es hinreichte, die Schrittdauer ihrer Beine, während sie schlaff am Rumpfe hingen, nachdem sie angestossen worden waren, zu messen, und haben die Voraussage immer bestätigt gefunden. Diese Thatsache verhält sich gerade so, als ob die Annahme richtig sey, dass bei diesem schnellsten Gehen das Bein, nachdem es beim Gehen hinten vom Fußboden aufgehoben worden ist, so lange es, ohne den Boden zu berühren, vom übrigen Körper fortgetragen wird, wie ein Pendel, bloß von seiner Schwere getrieben, schwinge, und bei jedem Schritte,

1) Eine Schwingung nennen wir die Bewegung, wodurch ein Pendel seinen Schwingungsbogen einmal durchläuft.

nachdem es eine halbe Schwingung gemacht hat, in dem nämlichen Augenblicke auf den Boden gesetzt werde, wo das andere (hintere) Bein, vom Boden gehoben, zu schwingen beginnt. Nimmt man demnach an, dass das Bein, selbst beim schnellsten Gehen, sich wie ein Pendel verhalte, und, so lange es am übrigen Körper hängt und den Fußboden nicht berührt, nur durch die Schwerkraft, ohne Anstrengung der Muskeln, bewegt werde, so wird es um so mehr wahrscheinlich seyn, dass das Bein auch bei langsamem Gehen sich eben so verhalte, nur mit dem Unterschiede, dass das Bein dann bei jedem Schritte auch wohl mehr als eine halbe Pendelschwingung mache und auf den Fußboden früher niedergesetzt werde, als das andere (hintere) Bein von dem Fußboden erhoben wird.

Zweite Thatsache. Beim schnellsten Gehen ist die Schrittänge halb so groß, wie die größte Spannweite beider Beine (d. i. halb so groß, wie der Zwischenraum zwischen beiden Füßen, wenn das eine Bein möglichst weit nach vorne, das andere eben so nach hinten ausgestreckt wird). Diese Thatsache verhält sich ganz so, wie wenn bei jedem Schritte des schnellsten Gehens ein Augenblick käme, wo das hintere Bein möglichst nach hinten, gleichzeitig aber das vordere Bein nicht eben so möglichst weit nach vorne ausgestreckt wäre, sondern vielmehr in diesem Augenblicke gerade senkrecht stände; denn alsdann ergiebt sich von selbst, warum der Zwischenraum zwischen beiden Füßen, d. i. die Schrittänge, beim schnellsten Gehen gerade halb so groß sey, wie wenn die beiden Beine gleichzeitig möglichst nach vorne und nach hinten gestreckt werden; denn im letzten Falle schliesen die beiden Beine mit dem Boden ein gleichschenkliges Dreieck ein, dessen Grundlinie durch ein von dem gegenüberliegenden Winkel gefälltes Perpendikel halbiert wird.

Dritte Thatsache. Die Schenkelköpfe, von denen der obere Theil des Körpers getragen wird, bewegen

sich auch beim schnellsten Gehen fast genau in horizontaler Bahn fort, und tragen den Rumpf fast immer in gleicher Höhe über dem Fußboden hin. Diese Thatache verhält sich ganz so, als wenn die Kraft, mit welcher sich das stemmende Bein zu verlängern strebt, so groß wäre, dass, wenn sie nach dem Parallelogramme der Kräfte in horizontale und verticale Seitenkräfte zerlegt wird, die letztere allein das Gewicht des Körpers gerade aufhübe oder trüge.

Diese drei Thatsachen, und was sich daraus unmittelbar folgern lässt, enthalten gerade, was man zur Begründung einer Theorie nötig braucht, nämlich die Principien, aus der Lage der Theile die Kräfte, von denen sie bewegt werden, zu berechnen, und die Kenntniß der Lage der Theile in einem bestimmten Augenblicke, der als Anfangspunkt betrachtet wird. Die erste und dritte Thatache geben nämlich die Principien an die Hand, aus der Lage des schwebenden und stemmenden Beins die jenes Bein und den Rumpf horizontal beschleunigende Kraft zu berechnen; die zweite Thatache dagegen lehrt die gleichzeitige Lage der beiden Beine für einen gegebenen Augenblick jedes Schrittes kennen.

2) Kurzfasster Ausspruch der vier Hauptsätze der auf obige Thatsachen begründeten Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge.

Erster Satz. Die Bewegung der Schenkelköpfe — der dritten Thatache gemäß — als horizontal vorausgesetzt, und die Richtung der Streckkraft, mit welcher das stemmende Bein sich zu verlängern strebt, durch die Lage des Beins dargestellt, kann man das Gesetz des Parallelogramms der Kräfte in Anwendung bringen und aus der Lage jenes Beins (weil die verticale Seitenkraft das Gewicht des Körpers gerade aufheben muss) die horizontale Seitenkraft, d. i. die den Körper horizontal beschleunigende Kraft, oder den Gewinn an lebendiger Kraft (in

physikalischem Sinne), den der Körper in jedem Augenblicke durch das stemmende Bein erhält, berechnen.

Zweiter Satz. Die anfängliche Lage der Beine (wie sie in dem Augenblicke stattfindet, wo das hintere Bein vom Boden aufgehoben wird, und folglich das vordere Bein — der zweiten Thatsache gemäß — senkrecht steht und den Körper allein trägt) vorausgesetzt, ist die Grösse des Schrittes und die Elongationsweite des am Rumpfe hängenden, seine Schwingung beginnenden Beins gegeben, und es lässt sich das Pendelgesetz unmittelbar auf das schwingende Bein in Anwendung bringen, und die Zeit folgern, wie lange das Bein schwingen müsse, bis es aufgesetzt werde, oder die Zeit, in welcher der vom Beine, als einem vom Rumpfe fortgetragenen, schwingenden Pendel, zurückgelegte Weg, einem Doppelschritte gleich wird.

Dritter Satz. Die anfängliche Lage (in welcher, der zweiten Thatsache gemäß, das vordere Bein senkrecht stehen soll) als *wiederkehrend* mit jedem Schritte vorausgesetzt, ergiebt sich die Bedingung, unter welcher allein das Gehen möglich ist, nämlich: jene Zeit, wo das Bein, bloß von seiner Schwere getrieben, schwingt, bis zum Auftreten auf den Boden, darf nicht kleiner als eine halbe Schwingungsdauer des Beins seyn (denn sonst würde das schwingende Bein gar nicht wieder bis zur senkrechten Lage gelangen und die anfängliche Lage beim folgenden Schritte nicht wiederkehren).

Vierter Satz. Da man den Aufwand oder Verlust an lebendiger Kraft (in physikalischem Sinne), der beim Gehen stattfindet, aus der Betrachtung des im Anfange des Schrittes ruhenden, gegen Ende (vor dem Wiederauftreten) bewegten Beins kennen lernt (weil die lebendige Kraft, die dieses Bein zuletzt besitzt, durch dessen Auftreten auf den Boden verloren geht), so kann man die Bedingung des gleichmäfsigen Fortgangs angeben, welche darin besteht, dass dieser Verlust an lebendiger Kraft

dem Gewinne an lebendiger Kraft durch das stemmende Bein, wie er im ersten Satze bestimmt worden ist, gleich seyn müsse.

Hieraus ergeben sich die Gesetze des Gehens, welche sich näherungsweise in drei sehr einfache Gleichungen zwischen vier beim Gehen variablen Größen zusammenfassen lassen. Diese vier beim Gehen variablen Größen sind nämlich: 1) die Schrittlänge = p ; 2) die Schrittdauer = τ ; 3) derjenige Theil der Schrittdauer, wo man auf einem Beine steht = t ; 4) die Höhe, in welcher der Rumpf über dem Fußboden hingetragen wird = h . Wenn eine dieser vier Größen, z. B. die Schrittdauer, bekannt ist, so können die andern, z. B. die Schrittlänge, daraus berechnet werden. Diese drei Gleichungen sind folgende:

$$hh + pp = ll \quad \dots \quad (1)$$

$$\tau - t = -\tau \cos \frac{t}{T} \pi \quad \dots \quad (2)$$

$$h \left(1 + \frac{\tau}{T} \pi\right)^2 = a \tau \tau \quad \dots \quad (3)$$

wo l die Länge des gestreckten Beins,

T die Schwingungsdauer des Beins, als Pendel,

a eine Constante, die von dem Verhältniß des Gewichts der Beine zu dem des Rumpfs abhängt, bezeichnen. Die Tabelle, welche hiernach für die verschiedenen Gangarten berechnet wurde, stimmt mit den bei verschiedenem Gehen angestellten Messungen der Schrittdauer und Schrittlänge sehr gut überein. Diese Tabelle ($T=0,7$ Sec.; $l=0,95$ Met.; $a=34,65$ angenommen) ist folgende:

<i>t.</i>	<i>t.</i>	<i>k.</i>	<i>p.</i>
0",350	0",350	0",642	0",700
0 ,414	0 ,372	0 ,727	0 ,611
0 ,422	0 ,375	0 ,736	0 ,600
0 ,432	0 ,378	0 ,749	0 ,585
0 ,446	0 ,382	0 ,765	0 ,564
0 ,465	0 ,387	0 ,786	0 ,533
0 ,494	0 ,395	0 ,817	0 ,484
0 ,542	0 ,406	0 ,864	0 ,395

In den zu dem oben genannten Werke gehörigen Abbildungen sind die verschiedenen Gangarten und die verschiedenen Stellungen des Rumpfes und der beiden Beine in den verschiedenen Augenblicken jedes Schrittes nach Angabe der Theorie, ohne Zuziehung der Erfahrung, construirt worden, und auch die Richtigkeit dieser Abbildungen hat sich bei allen Proben, denen sie unterworfen worden sind, bewährt.

Beschreibung eines Versuchs über das Herausfallen des Schenkelkopfs aus der Beckenpfanne im luftverdünnten Raume.

Alexander von Humboldt machte in einem Vortrage, mit welchem er die in Jena versammelten Naturforscher in der öffentlichen Sitzung am 26. September erfreute, und in welchem er seine Besteigung des Chimborazo beschrieb, und mit der späteren des Hrn. Boussingault verglich, unter anderem auf die seltsame Er müdung aufmerksam, die in sehr hohen Regionen beim Gehen gefühlt wird, und bemerkte, dass sich dieses seltsame Phänomen, wie es scheine, aus der von uns in der Mechanik der menschlichen Gehwerkzeuge nachgewiesenen Aequilibrirung der Beine durch den atmosphärischen Luftdruck erklären lasse.

Wir haben nämlich in der angeführten Schrift durch directe Versuche bewiesen, dass das Gewicht des Beines, wenn es am Rumpfe hängt, welches ungefähr 20 Pfund

beträgt, weder an den Muskeln oder Bändern hänge, noch auch auf dem Pfannenrande ruhe, sondern von dem Drucke der Luft, mit welchem dieselbe beide Gelenkflächen zusammenpresst, getragen werde. Durch diese Aequilibirung seines Gewichtes erhält das Bein eine so vollkommene Drehbarkeit in seiner Pfanne, als zur Ausführung so geregelter Bewegungen, als das Gehen und Laufen sind, erforderlich ist. Wenn man sich nun denkt, dass der Luftdruck, unter welchem wir uns befinden, vermindert werde, so muss ein Punkt eintreten, wo derselbe der Schwere des Beines nicht mehr das Gleichgewicht halten kann. Es muss alsdann eine andere Kraft, z. B. die der Muskeln, seine Stelle vertreten und das Bein tragen, weil sich sonst beide Gelenkflächen von einander entfernen würden. Es ist aber zu erwarten, dass, wenn das Bein auf eine solche minder vortheilhafte Weise getragen wird, welche nicht allein selbst Kraftaufwand verursacht, sondern auch, weil die angestrennten Muskeln steif werden, die Bewegungen des Beines hemmt, Störungen und Unbequemlichkeiten beim Geben eintreten werden, welche, wenn das Bein durch den Luftdruck äquilibriert ist, nicht stattfinden.

Da nun in sehr hohen Regionen, wo sich der Luftdruck fast bis zur Hälfte vermindert, wirklich solche Unbequemlichkeiten, nämlich eine so grosse Ermüdung der Beine wahrgenommen wird, welche auf eine Störung des Gehmechanismus schlieszen lässt, und welche nur so lange gefühlt wird, als man geht, beim Niedersitzen verschwindet, beim Weitergehen aber sogleich wieder eintritt, so forderte Hr. von Humboldt uns auf, einen Versuch mit der Luftpumpe anzustellen, durch welchen das Herabsinken des Schenkelkopfs unter solchen Verhältnissen augenscheinlich gemacht würde, und zugleich entschieden werden könnte, ob der Grad der Luftverdünnung, welcher auf hohen Bergen stattfindet, ein solcher sey, dass der dadurch verminderte Luftdruck nicht mehr ausreiche,

die Schwere des Beines zu tragen, und ob man dadurch berechtigt sey, jene Beschwerden von einer solchen Störung des Gehmechanismus abzuleiten. — Wir haben diesen Versuch bei unserer Anwesenheit in Berlin wirklich ausgeführt.

Ein frisches Becken, nebst Schenkelbeinen, welches wir der Güte des Hrn. Professor Schlemm verdankten, wurde durch das Kreuzbein halbiert, und die Beckenstücke sowohl, als die Schenkelbeine so beschnitten, dass man die Hüftgelenke mit Bequemlichkeit unter der Glocke einer Luftpumpe aufhängen konnte. Senkrecht über dem Hüftgelenke wurde ein Loch durch den Beckenknochen gebohrt, und durch dasselbe eine Schnur gezogen, um mittelst derselben das Hüftgelenk frei aufzuhängen. Ein zweites Loch wurde senkrecht unter dem Gelenke durch das Schenkelbein gebohrt, um daran ein Gewicht zu befestigen, welches das Gewicht des abgeschnittenen Beines vertrate.

Nach diesen Vorbereitungen führten wir im Laboratorium des Hrn. Prof. Magnus, und von demselben gütigst unterstützt, in Gegenwart des Hrn. Prof. Müller und unseres Bruders folgenden Versuch aus.

An dem einen Hüftgelenke wurde die Kapselmembran dicht am Schenkelbeine ringsum durchschnitten, so, dass sie nicht mehr beide Knochen unmittelbar mit einander verband. Die Anwesenden überzeugten sich, dass dieses wirklich vollständig geschehen war, und dennoch beide Gelenkflächen sich nicht allein noch vollkommen einander berührten, sondern auch (durch den Druck der Luft) fest zusammen gehalten wurden. Darauf wurde der Beckenknochen mittelst der oberen Schnur an einen Haken befestigt, der sich an der Decke der Luftpumpenglocke befand. Der Apparat hing dann von der Decke der Glocke frei herab, und schwebte hoch über dem Teller auf welchen die Glocke gesetzt wurde. An das Schenkelbein wurde mittelst der unteren Schnur ein zwei-

Pfund schweres Gewicht gehängt. Die Höhe des zu unterst hängenden Gewichtes über dem Teller wurde von den Prof.-Müller, Magnus und Weber gemessen, und darauf die Luft aus der Glocke gezogen, bis ihr Druck bis auf 3 Pariser Zoll Quecksilber vermindert worden war. Dabei wurde zwar das Blut aus den Gefäßen der Knochen herausgetrieben, aber der Schenkelkopf nebst dem daran hängenden Gewichte erhielten sich unverändert in ihrer Lage. Kaum war aber der Druck unter drei Zoll Quecksilber gesunken, so senkte sich der Schenkelkopf allmählig, und zwar über einen halben Zoll herab, so weit, als es die Kapsel gestattete. Die Kapselmembran bildet nämlich um den Hals des Schenkelkopfs einen Ring, welcher enger ist als der Umfang des Schenkelkopfs. Dieser Ring gestattet daher zwar das Herabsinken des Kopfes; er hindert ihn aber, ganz aus der Pfanne zu entweichen, d. i. er verhütet die Verrenkung des Hüftgelenkes.

Nachdem der Schenkelkopf in Folge der Verdünnung der Luft acht Linien tief (so weit es der beschriebene Kapselring gestattete) herabgesunken war, ließen wir die Luft wieder in die Glocke treten. Sogleich erhob sich der herabgesunkene Schenkelkopf nebst dem angehängten Gewichte, und stieg sehr schnell und auf eine sehr sichtbare Weise scheinbar von selbst, in der That durch den Druck der in die Glocke, aber nicht in den Pfannenraum wieder eindringenden atmosphärischen Luft in die Höhe, bis er an die Decke desselben anstieß, oder zu seiner ursprünglichen Höhe zurückgekehrt war. Dieser Versuch wurde nun mehrmals hinter einander wiederholt angestellt, indem man bloß die Luft abwechselnd aus der Glocke herausziehen und einströmen ließ, stets mit demselben Erfolge.

Darauf wurde der Versuch wiederholt, nachdem der Kapselring quer durchschnitten und der Schenkelkopf sogar ganz aus der Pfanne herausgenommen, jedoch mit Gewalt wieder hineingedrückt worden war. Wirklich

wurde dadurch die in den Pfannenraum eingedrungene Luft so weit wieder verdrängt, dass der Schenkelkopf durch den Druck der Luft von *aussen* wieder schwabend erhalten wurde. (Unsere früheren Versuche ergeben, dass das Hüftgelenk wie eine Luftpumpe betrachtet werden kann, aus welcher der Stempel durch sein Gewicht nicht herausfällt, auch wenn etwas Luft im schädlichen Raume zurückgeblieben ist. Diese Luft wird nämlich sogleich sehr verdünnt, sobald der Stempel im geringsten sinkt. Wir bohrten nämlich ein feines Loch durch die Pfannenwand und verschlossen es bald, bald öffneten wir es, dem Zwecke unserer Versuche gemäss, konnten aber nicht verhindern, dass etwas Luft auch nach dem Verschliessen im Loche zurückblieb, von wo sie sich wie aus dem schädlichen Raume in die Pumpe verbreiten konnte, ohne unsere Versuche dadurch wesentlich zu stören). Bei Verminderung des Luftdrucks fiel diesmal der Schenkelkopf etwas früher und ganz heraus, während vorher bei unvermindertem Luftdrucke das Gewicht des Schenkels samt dem angehängten Gewichte sicher getragen worden war.

Wir beabsichtigten, diese Versuche an dem anderen Hüftgelenke noch mehrfach abgeändert anzustellen. Es zeigte sich jedoch, dass beim Herausnehmen des Gelenkes die incisura acetabuli zu sehr entblößt worden war, so dass die Luft das in derselben befindliche Fett und Zellgewebe in sie hineindrängte, wenn man das Schenkelbein außerhalb der Glocke mit einem Gewichte belastete, so dass das Gewicht schon in freier Luft beide Gelenkflächen etwas von einander entfernte. Die Anwesenden überzeugten sich jedoch, dass die Gelenkflächen fest an einander schlossen und nur mit grossem Kraftaufwande von einander gerissen werden konnten, sobald man die Incisur mit dem Finger bedeckte, und dadurch den Druck der Luft von ihr abhielt.

Diese Versuche bestätigen nicht nur im Allgemei-

nen die Richtigkeit der von Alexander von Humboldt geäußerten Vermuthung, sondern können insbesondere auch dazu dienen, die Hauptfrage zu entscheiden, ob die Verdünnung der Luft auf hohen Bergen schon hinreiche, diese Erscheinung hervorzu bringen. Diese Versuche haben nämlich ergeben, dass etwa $2\frac{1}{2}$ Pfund (das Gewicht des abgeschnittenen Schenkelbeines und des daran hängenden 2 Pfund-Gewichtes), bei etwa 3 Zoll Barometerstand noch getragen, bei einer geringen Ver minderung des Drucks schon nicht mehr getragen wurden. Rechnet man das Gewicht des ganzen Beines zu 20 Pfund, d. i. acht Mal grösser, so würde ein Druck von 24 Zoll Quecksilber hinreichen, das ganze Bein zu tragen. Sinkt also das Barometer auf hohen Bergen unter 24 Zoll herab, so dürfen beim Gehen die Muskeln des vom Boden aufgehobenen nach vorn schwingenden Beines nicht gänzlich erschlaffen, sondern müssen so gespannt bleiben, dass sie für jeden Zoll tieferen Barometerstand wenigstens $\frac{5}{6}$ Pfund *mehr* tragen. In Folge dieser ungewohnten fortdauernden Spannung werden die Muskeln nicht allein ermüden, sondern es wird auch, weil diese Anspannung im Widerstreit steht mit der vom Beine auszuführenden Schwingung, eine Unannehmlichkeit und Unbequemlichkeit für den Gang selbst daraus hervorgehen, die sich in der beschriebenen Empfindung von Müdigkeit kund zu geben scheint.

Es verdient noch bemerk't zu werden, dass beim freiwilligen Hinken, wo das Bein auch nicht mehr durch den Luftdruck in seiner Lage erhalten wird, sondern schon beim Beginnen des Uebels so weit aus der Pfanne herabsinkt, als die Kapselmembran gestattet, gleichfalls eine baldige und grosse Ermüdung beim Gehen wahr genommen wird, welche oft, nächst der Verlängerung des Beines, fast das einzige Merkmal ist, wodurch das beginnende Uebel sich äußerlich kund giebt.

II. Versuche über den Widerstand ausströmender Luft bei Oeffnungen in dünnen Wänden und kurzen cylindrischen Ansätzen; von H. Buff.

Eine Arbeit über die Reibung der Luft an den Wänden der Röhrenleitungen, womit ich seit einiger Zeit beschäftigt bin, gab Veranlassung, auch den Widerstand an den Ausflussoffnungen einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Die Versuche von Koch über diesen Gegenstand umfassen die Druckhöhen zwischen 0,5 und 7 Fuß Wasser, und mit voller Sicherheit kann man sich nur innerhalb dieser Gränzen der aus denselben berechneten, und in diesen Annalen, Bd. XXXVII S. 277, mitgetheilten, Coëfficienten bedienen. Für ganz geringe Pressungen, gerade für diejenigen, welche in der Ausübung am meisten vorkommen, hat Koch keine Versuche angestellt, und die aus den zahlreichen Versuchen d'Aubuisson's gezogenen Resultate, wiewohl sie sich auf die niedrigen Druckhöhen vorzugsweise beziehen, zeigen nicht nur mit dem, was Andere gefunden haben, sondern unter einander selbst viel zu wenig Uebereinstimmung, um für mehr als eine Annäherung an die Wahrheit gelten zu können.

Ueberhaupt ist weder der von Koch, noch der von d'Aubuisson angewandte Apparat zu Versuchen bei geringen Pressungen ganz geeignet, da hier die geringsten und doch kaum vermeidlichen Beobachtungsfehler zu bedeutenden Abweichungen in den Resultaten führen müssen. Es schien mir nothwendig, den Apparat so anzurichten, dass in den Versuchen selbst die Möglichkeit einer Controle gestattet sey, wodurch fehlerhafte Beobachtungen mit einiger Sicherheit erkannt werden können. In welcher Art es gelungen ist, diesen Zweck zu errei-

chen, wird aus der Beschreibung der Vorrichtung, deren ich mich bediente, klar werden.

Zwei Fässer, jedes von ungefähr 5 Kub. Fuß Inhalt, waren in der Mitte ihrer Höhe mit Oeffnungen von 6 Zoll Weite versehen. An diesen Oeffnungen wurden zwei kurze trichterförmige Blechstücke luftdicht und so befestigt, daß die engere, noch 15 Linien weite Mündung des einen Trichters in die des gegenüberstehenden, am andern Fasse befestigten, eingeschoben werden konnte. Da wo beide Blechstücke zusammenstießen, konnten Oeffnungen in dünnen Wänden und cylindrische Röhren von verschiedenen Durchmessern luftdicht eingeschraubt werden. In das eine Fass mündete die Düse eines Schmiedeblasebalgs, auf dem oberen Boden des anderen wurden Ausflußöffnungen von verschiedener Beschaffenheit eingesetzt. Damit die Luft unmittelbar zu diesen Oeffnungen gelangen konnte, war an dieser Stelle des Fasses ein Loch von 6 Zoll Weite eingeschnitten und mit Eisenblech luftdicht ausgefüllt. In dieses Blech wurden sodann die verschiedenen Mündungen eingeschraubt. Es waren übrigens alle Vorkehrungen getroffen, daß das zweite, von dem Blasebalge entferntere Fass die durch das vordere (mit dem Gebläse unmittelbar in Verbindung stehende) eingetriebene Luft nirgends, außer durch die dazu bestimmte Oeffnung, entweichen ließ.

Der Zweck dieser ganzen Anordnung und die Art, wie die Versuche angestellt wurden, ist nun leicht einzusehen.

Das erste Fass dient als Regulator für die mittelst des Blasebalgs eingeprefste Luft, von deren Dichtigkeit man durch ein daran angebrachtes Wassermanometer in jedem Augenblicke in Kenntniß gesetzt wird. Die ganze Luftmenge, welche aus dem ersten in das zweite Fass übergegangen ist, und hier, wegen des verhältnismäßig großen inneren Umlangs des Fasses, wieder zur Ruhe kommt, verliert eben dadurch einen Theil der anfängli-

chen Spannkraft. Wie viel ihr noch geblieben, lässt sich aus dem Stande eines zweiten Wassermanometers, das mit dem zweiten Fasse in Verbindung steht, beurtheilen. Es ist klar, dass die Geschwindigkeit, womit die Luft aus der Mündung des zweiten Behälters strömt, von dem Stande dieses zweiten Manometers direct, die Geschwindigkeit aber, womit sie sich durch die Verbindungsöffnung beider Behälter bewegt, von der Differenz des Standes beider Manometer abhängig ist.

Bezeichnet man die Angaben der Manometer, als Wassersäulen, mit H und h , den äusseren Barometerstand mit b , die Durchmesser der Oeffnungen mit d und d' , die Ausfluscoëffizienten mit μ und μ' , so erhält man für die Luftpumpe, welche durch beide Oeffnungen strömt, wenn sie in beiden Fällen auf die Dichtigkeit $b+H$ (der Luft im ersten Fasse) reducirt wird, die beiden Gleichungen:

$$M = \frac{\mu' d'^2 \pi}{4} \sqrt{\frac{4,770 \cdot g \cdot (H-h)(1+0,00375 t)}{b+H}}$$

und:

$$M = \frac{\mu d^2 \pi}{4} \sqrt{\frac{4,770 \cdot g \cdot h(b+h)(1+0,00275 t)}{(b+H)^2}}.$$

Beide Ausdrücke für M sind einander gleich, es ist daher:

$$\mu d^2 \sqrt{\frac{h(b+h)}{b+H}} = \mu' d'^2 \sqrt{H-h}$$

und folglich auch:

$$\mu = \mu' \left(\frac{d'}{d}\right)^2 \sqrt{\frac{(H-h)(b+H)}{h(b+h)}}.$$

Hat man nun die Versuche unter solchen Verhältnissen angestellt, dass die Druckhöhe $H-h$ innerhalb derjenigen Gränze fällt, für welche die Ausfluscoëffizienten μ' , nach den Beobachtungen von Koch, genau bekannt sind, und entspricht h einer niedrigeren Pressung, so lässt sich der zugehörige Coëfficient μ mit Hülfe obiger Gleichung berechnen.

Durch

Durch Anwendung dieser Methode umgeht man eine Messung, nämlich die der ausgeströmten Luftmenge, welche, so leicht sie sich bewerkstelligen lässt, wenn die Luft unter bedeutendem Drucke ausströmt, bei Versuchen mit ganz geringen Pressungen kaum zu überwindende Schwierigkeiten darbieten würde.

Auch die Bestimmung der Temperatur und der Dauer eines Versuches wird hier überflüssig.

Die Fehler bei der Beobachtung des Standes der Manometer werden auf folgende Weise ausgeglichen: Ein Blick auf die vorher entwickelte Formel zeigt, dass der Ausdruck $\frac{H-h}{h}$ für geringe Verschiedenheiten des Drucks einen unveränderlichen Werth erhalten muss. Aus einer Reihe von Versuchen, die mit wenig verschiedenen Pressungen angestellt sind (und dergleichen Versuche lassen sich mit dem beschriebenen Apparate in kurzer Zeit eine sehr große Menge anstellen), gelangt man daher leicht und mit ziemlicher Sicherheit zu dem wahren Werthe jenes Verhältnisses.

Unter wenig veränderter Belastung des Blasebalgs beobachtete man z. B. die folgenden in Par. Linien angegebenen Wasserdruckhöhen:

H .	h .	$H-h$.	$\log \frac{H-h}{h}$.
65	1,95	63,05	1,50966
65	2	63	1,49831
63	1,95	61,05	1,49566
62	1,9	60,1	1,50012
61	1,9	59,1	1,49284
58	1,8	56,2	1,49447
58	1,78	56,22	1,49947
58	1,75	56,25	1,50708
57	1,75	55,25	1,49929
65,2	2	63,2	1,49966

Als Mittel aller dieser Versuche findet man

$$\log \frac{H-h}{h} = 1,49966,$$

und hieraus ergiebt sich für $h=2$, $H-h=63,2$. Man begreift die Schwierigkeit, einen solchen Grad von Genauigkeit durch directe Messung so niedriger Wassersäulen zu erreichen.

Um übrigens die Wassersäule des Manometers mit der nöthigen Genauigkeit in jedem einzelnen Falle messen zu können, war die Maafseintheilung in Par. Linien auf der vorderen Seite des Glasrohrs aufgetragen, an der hinteren Seite aber ein Spiegel angebracht, der die Theilstriche noch einmal zeigte.

Um endlich die Versicherung zu haben, dass in der Beschaffenheit des Apparates selbst keine Veranlassung zu Fehlern liegen könne, wurden die Ausströmungsöffnungen häufig verwechselt, in der Art, dass diejenige, welche vorher die Verbindung zwischen beiden Fässern hergestellt hatte, jetzt nach Außen gebracht wurde, und umgekehrt. Es ist klar, dass eine solche Verwechslung auf den Werth der den beobachteten Druckhöhen zugehörigen Coëfficienten keinen Einfluss haben konnte.

Einer der schwierigsten Punkte bei dergleichen Untersuchungen ist: eine hinlänglich genaue Bestimmung des Durchmessers der Oeffnungen. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Mittel angewendet, die beide in mechanischen Werkstätten gebräuchlich sind, und welche zu Resultaten von befriedigender Uebereinstimmung führten. Auf einem aus trocknem, hartem Holze gedrehten und abgeschliffenen Kegel wurden zuerst die verschiedenen Oeffnungen auf der Drehbank mäfsig, doch stark genug angedrückt, um eine deutliche Spur zu hinterlassen. Als dann wurde in dünnes Messingblech eine Leere geschnitten, und durch Feilen so lange nachgeholfen, bis die bezeichnete Stelle des Kegels genau hineinpauste. Diese Leere brachte man auf einen sehr genau getheilten Trans-

versalmaafsstab, welcher Hunderttheile von Par. Linien direct angab, und mit Beihülfe des Mikroskops selbst noch eine genauere Schätzung gestattete.

Das zweite Verfahren bestand darin, den Durchmesser des auf dem Kegel bewirkten Eindrucks, so gut es sich thun liefs, in den Zirkel zu fassen, die so gefundene Länge auf einem guten Maafsstäbe 20 bis 30 Mal zu repetiren, diesen Versuch wenigstens 20 Mal zu wiederholen, und dann aus allen Beobachtungen das Mittel zu nehmen.

Bei den Oeffnungen in dünnen Wänden, welche auf diese Art gemessen wurden, fand man nach dem ersten Verfahren:

2,080 ; 3,665 ; 4,850 Par. Lin. Durchmesser,
nach dem zweiten Verfahren:

2,084 ; 3,661 ; 4,848 Par. Lin. Durchmesser.

Ich habe für nöthig gehalten, diese verschiedenen Details anzuführen, weil sie ein Urtheil über den Grad der Zuverlässigkeit der gefundenen Resultate gestatten.

Die Versuche selbst wurden auf folgende Weise angestellt:

Man belastet den Blasebalg, entsprechend der Pressung, welche man zu erhalten wünscht, treibt ihn auf und überlässt ihn dann sich selbst. Ein Beobachter wendet seine ganze Aufmerksamkeit auf das Manometer des ersten Fasses, während ein anderer das zweite Manometer im Auge hat. Nun tritt während des Niedergangs des Blasebalgs regelmässig eine Periode ein, während welcher beide Wassersäulen einige Augenblicke hindurch sich stationär erhalten. So wie dieser Punkt eingetreten ist, werden beide Wassersäulen, mittelst eigends hierzu vorhandener Hähne, gleichzeitig von dem inneren Raume abgeschlossen und die beobachteten Höhen aufgezeichnet. Jeder Versuch wird übrigens (bei unveränderter Belastung) so oft wiederholt, bis man von der richtigen Beobachtung überzeugt ist.

Die nachfolgenden Angaben sind nach der bereits weiter oben beschriebenen Weise gefunden, und demnach die Mittel-Resultate einer sehr grossen Anzahl von Beobachtungen.

Sämmtliche Maafse beziehen sich auf Pariser Linien.

Ausfluss durch Oeffnungen in dünnen Platten.

Beide Fässer sind durch eine Oeffnung von 2,084 Lin. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 4,848 Lin. Stand des Barometers 332,4 Par. Linien.

H .	h .	$H-h$.	$\log \frac{\mu}{\mu'}$.	Beobachtet.	μ Berechnet.
65,2	2	63,2	0,01952	0,622	0,620
81	2,47	78,53	0,02161	0,621	0,620
98	3	95	0,02149	0,615	0,619
123,7	3,7	120	0,02761	0,619	0,618
133,6	4	129,6	0,02812	0,618	0,618

Beide Fässer, wie vorher, durch eine Oeffnung von 2,084 Lin. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 3,661 Lin. Durchm. Stand des Barometers 327 Lin.

49	4,45	41,55	0,01303	0,618	0,618
64	5,8	58,2	0,01416	0,611	0,616
72	6,5	65,5	0,01486	0,615	0,616
90	8,05	81,95	0,01794	0,613	0,614
124	10,95	113,05	0,02296	0,613	0,612
138	12,18	125,82	0,02370	0,613	0,611

Beide Fässer durch eine Oeffnung von 3,661 L. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 4,848 Lin. Durchm. Stand des Barometers 328,5 Linien.

65	15,9	49,1	0,00328	0,603	0,610
92,6	22,5	70,1	0,00512	0,598	0,606
119,25	28,5	90,75	0,01057	0,601	0,604

Beide Fässer durch die Oeffnung von 4,848 L. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 3,661 Lin. Durchm. Stand des Barometers 330 Linien.

H	h	$H-h$	$\log \frac{\mu}{\mu'}$	Beobachtet.	Berechnet.
129,85	30	99,85	0,01389	0,604	0,604
108,2	25,6	82,6	0,01318	0,606	0,605
83,87	20	63,87	0,00612	0,603	0,608
63,14	15	48,14	0,00772	0,609	0,610
39	9,5	29,5	0,00349	0,609	0,612

Beide Fässer durch die Oeffnung von 3,661 L. Durchmesser verbunden.

Ausströmungsöffnung von 2,084 Lin. Durchm. Stand des Barometers 330 L.

89,95 | 7,8 | 82,15 | 0,01832 | 0,613 | 0,614

Die vierte Spalte ist nach der Gleichung:

$$\frac{\mu}{\mu'} = \left(\frac{d'}{d}\right)^2 \sqrt{\frac{(H-h)(b+H)}{h(b+h)}}$$

berechnet worden. μ' bedeutet hier den Ausflusscoëfficienten für die grösere Druckhöhe $H-h$, μ denselben für die geringere Druckhöhe h . Da nun die Logarithmen sämtlicher für $\frac{\mu}{\mu'}$ gefundenen Werthe positiv sind, so folgt, dass die Coëfficienten bei abnehmender Druckhöhe zunehmen. Wie die Werthe der vorletzten Spalte gefunden wurden, ist bereits früher erwähnt worden. Die letzte Spalte hat man nach der Gleichung

$$\mu' = 0,626(1 - 0,079Vh)$$

berechnet (vergl. diese Annalen, Bd. XVII S. 286). Eine Vergleichung der beiden letzten Spalten lehrt, dass die Werthe von μ für Pressungen von nur wenigen Linien nach demselben Gesetze, wie für Pressungen von mehreren Fußen sich verändern.

D'Aubuisson findet für μ beträchtlich grösere Werthe. Da er jedoch das Detail seiner Versuche nur unvollständig angiebt, so habe ich vergeblich gesucht über den Grund dieser Abweichung einen genügenden Aufschluss in seiner Abhandlung zu finden. Vielleicht war die Oeffnung des Gasometers (dessen er sich bediente), in welchem die Ausflussoeffnungen von bestimmter Beschaffenheit eingesetzt wurden, nicht weit genug ausgeschnitten, wodurch bis zu einem gewissen Grade die Wirkung eines konischen Ansatzes hervorgebracht worden seyn kann.

Wie sehr durch diesen scheinbar geringfügigen Umstand der Ausfluscoefficient verändert werden kann, zeigen die folgenden Versuche, bei welchen vor einer Oeffnung in dünner Platte von 4,848 Linien Durchmesser cylindrische Ansätze von 7 Lin. Länge und verschiedenen Weiten angebracht wurden. Beide Fässer waren durch eine Oeffnung von 3,661 Lin. in Verbindung gesetzt. Stand des Barometers 328,5 Linien.

1) Die Ausflussoeffnung frei.

H	h	$H-h$	$\log \frac{\mu}{\mu'}$	μ
63	15,45	47,55	0,00259	0,602

2) Vor der Oeffnung cylindrischer Ansatz von 9,5 Linien Durchmesser.

63 | 14,8 | 48,2 | 0,01483 | 0,619

3) Vor der Oeffnung cylindrischer Ansatz von 8,3 Linien Durchmesser.

63 | 14,4 | 48,6 | 0,02233 | 0,630

4) Vor der Oeffnung cylindrischer Ansatz von 6,5 Linien Durchmesser.

63 | 13,5 | 49,5 | 0,04033 | 0,656

Also je enger verhältnismässig der kurze Kanal ist, welchen die Luft durchdringen muss, um zu der Oeffnung in dünner Platte zu gelangen, um so mehr vergrössert sich die Ausflussmenge. In der That findet d'Aubuisson einen um so grösseren Ausfluscoëfficienten, je weiter die Mündungen sind, welche er auf die Oeffnung seines Gasometers setzt.

Ausfluss durch kurze cylindrische Ansätze.

Die cylindrischen Ansätze, deren ich mich bediente, waren aus massiven Stücken Metall ausgebohrt, und ihre Durchmesser auf die früher beschriebene Weise bestimmt.

Ein cylindrischer Ansatz wurde immer gleichzeitig mit einer Oeffnung in dünner Platte angewendet, und dann aus dem bekannten Ausfluscoëfficienten für die letztere, der für den ersten berechnet.

Beide Behälter stehen durch eine Oeffnung von 2,084 Linien Durchmesser in Verbindung.

Der Ausfluss geschieht durch einen cylindrischen Ansatz von 3,875 Par. Linien Durchm. und 5,5 Linien Länge. Stand des Barometers 327 Par. Lin.

<i>H.</i>	<i>h.</i>	<i>H-h.</i>	$\log \frac{\mu}{\mu'}$.	$\mu.$
40,1	2	38,1	0,10300	0,763
61,13	3	58,13	0,10831	0,759
114,7	5,6	109,1	0,11206	0,755

Beide Behälter stehen durch eine Oeffnung von 4,848 Linien Durchmesser in Verbindung.

Stand des Bar. 334,5 Lin. Im Uebrigen wie vorher.

30	18,5	11,5	0,09187	0,756
72	44,5	27,5	0,09139	0,746
78	48,4	29,6	0,08921	0,742
98	61	37	0,08774	0,737
118	73	45	0,09164	0,738
143	88,5	54,5	0,09184	0,736

Beide Fässer sind durch den cylindrischen Ansatz verbunden. Die Oeffnung Außen.

H .	h .	$H-h$.	$\log \frac{\mu}{\mu'}$.	μ .
143	88,15	54,85	0,08746	0,729
72	44,4	27,6	0,08927	0,742
48	29,65	18,35	0,09015	0,750
39	24	15	0,09138	0,753
30	18,4	11,6	0,09354	0,758

Der zu den vorhergehenden Versuchen benutzte kurze Ansatz war zwar sehr genau gebohrt, aber nicht nachpolirt, und deshalb die Innenwand nicht ganz glatt. Als dieselbe mit einer dünnen Schicht Oel bekleidet wurde, sank das Manometer merklich, also die Ausflussmenge oder der Ausfluscoëfficient vermehrte sich, verhältnismäig zu der Pressung.

Zu den folgenden Versuchen wurde daher ein mit gleicher Sorgfalt gebohrter und gut polirter cylindrischer Ansatz gewählt. Sein Durchmesser betrug 2,790 Par. Linien, seine Länge 4,3 Linien.

Beide Fässer verbunden durch eine Oeffnung in dünner Platte von 2,084 Linien Durchmesser.

Der cylindr. Ansatz Außen. Stand des Bar. 327 P. L.

H .	h .	$H-h$.	$\log \frac{\mu}{\mu'}$.	Beobachtet.	Berechnet.
40.	6	34	0,12472	0,802	0,783

Beide Behälter durch den Ansatz verbunden; die Oeffnung nach Außen.

39,8	6,1	33,7	0,11746	0,789	0,783
64	10,1	53,9	0,10974	0,767	0,773

Aussen Oeffnung von 3,661 Par. Lin. Durchm. Stand des Baromet. 334,5 Lin. Im Uebrigen wie vorher.

$H.$	$h.$	$H - h.$	$\log \frac{\mu}{\mu'}$.	Beobachtet.	μ . Berechnet.
40	26	14	0,10058	0,769	0,769
48	31,1	16,9	0,10210	0,770	0,767
61,5	40	21,5	0,09910	0,763	0,763
72	46,8	25,2	0,09936	0,760	0,760
84	54,7	29,3	0,09779	0,756	0,757

Aussen cylindrischer Ansatz. Beide Behälter durch die Oeffnung verbunden.

48	31,3	16,7	0,10040	0,767	0,767
63	41	22	0,10186	0,767	0,763

Die letzte Spalte ist mit Hülfe der Formel

$$\mu = 0,796 (1 - 0,079 \sqrt{h})$$

berechnet worden.

Bekanntlich ist bei kurzen cylindrischen Ansätzen das Verhältnis des Durchmessers zur Länge von Bedeutung. Zur Prüfung dieses Einflusses habe ich ebenfalls einige Versuche angestellt. Zu dem Ende wurde ein cylindrisches Rohr von 3,875 Lin. Durchmesser und 41 Linien Länge auf dem zweiten Fasse aufgeschraubt, und nach und nach abgekürzt, während beide Fässer beständig durch eine Oeffnung in dünner Wand von 4,848 Lin. Durchmesser in Verbindung gesetzt waren. Ueberhaupt blieben sich alle übrigen Umstände im Laufe dieser Versuche gleich. Der Stand des Barometers war 330 Par. L.

Länge des Rohrs.	Verhältnis des Durchmessers zur Länge.	H.	h.	H-h.	μ .
41	1 : 10	39	26	13	0,676
29	1 : 7,5	39	25,3	13,7	0,703
23,6	1 : 6	39	25	14	0,715
17,3	1 : 4,5	39	24,8	14,2	0,723
11,9	1 : 3	39	24,6	14,4	0,731
7,7	1 : 2	39	24,5	14,5	0,735
5,5	1 : 1,4	39	23,9	15,1	0,760
5,28	1 : 1,36	39	24	15	0,756
3,9	1 : 1	39	24,4	14,6	0,739
2	1 : 0,5	39	27	12	0,637

Die größte Ausflussmenge erfolgt, wie man sieht, wenn die Länge des Ansatzes seinen Durchmesser beiläufig um die Hälfte übertrifft. D'Aubuisson kam seinesseits zu demselben Resultate.

Die Größe der Ausflussmenge ist übrigens noch von anderen Umständen abhängig. Sie wird vermindert, wenn die Einmündung des Röhrenstücks unter der Wandfläche hervorragt. Die geringste Einsenkung reicht hin diese Wirkung bemerkbar zu machen, doch wird dieselbe durch eine Einsenkung von mehreren Linien noch auffallender. Die hierdurch bewirkte Verminderung betrug bei einem cylindrischen Ansatz von 0,3 Linien Wanddicke 2 Prozent der theoretischen Ausflussmenge.

Als hierauf ein Röhrenstück angewendet wurde, dessen Wand 1,5 Lin. dick war, zeigte sich durch Einsenkung kein Unterschied mehr.

Umgekehrt bemerkt man eine sehr auffallende Vermehrung des Ausflusses, wenn die Luft, bevor sie zu dem cylindrischen Ansatz gelangen konnte, bereits eine Art Zusammenziehung erlitten hatte, wenn sie z. B. durch einen kurzen und verhältnismäßig zu der Mündung nicht sehr weiten Kanal dringen musste.

Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es daher nothwendig, dafür Sorge zu tragen, daß die Ein-

mündungen der Oeffnungen genau mit einer glatten Wandfläche zusammenfallen. Diese Wand braucht jedoch nicht die des Behälters zu seyn. Die Fläche eines Stöpsels kann schon dazu ausreichen.

Aus der Vernachlässigung der vorerwähnten modifizirenden Einflüsse dürften sich die nicht unbedeutenden Verschiedenheiten in den Resultaten verschiedener Beobachter zum Theil erklären lassen.

III. Ueber Barometer- und Thermometerskalen; von Wilhelm Weber.

(Vorgetragen bei der Vessammlung der deutschen Naturforscher in Jena.)

Instrumente, mit denen man für jeden beliebigen Augenblick ein bestimmtes Resultat erhalten zu können wünscht, wie es der Fall ist mit denjenigen Instrumenten, welche zur Beobachtung des Zustandes der atmosphärischen Luft bestimmt sind, entsprechen der Bequemlichkeit des Beobachters und ihrem Zwecke am besten, wenn sie so eingerichtet sind, dass es nicht nötig ist, um ein Resultat zu gewinnen, einen zeitraubenden Versuch anzustellen, oder irgend etwas an dem Instrumente jeder einzelnen Beobachtung wegen verrücken oder einstellen zu müssen, sondern so, dass das Resultat durch bloße *Ansicht* des Instruments gewonnen werden kann. Diesen Vorzug besitzt das Thermometer, weil die Grade immer so gross, die Unterabtheilungen der Skale so klein gemacht werden können, dass es bei der Beobachtung ausreicht, nach der bloßen Ansicht die Zehntel der kleinsten Unterabtheilungen zu schätzen. Derselbe Vorzug zeichnet auch das August'sche Psychrometer vor dem Daniell'schen Hygrometer aus. Auch das Barometer theilt diesen Vor-

zug, wenn man sich auf eine mässige Genauigkeit der Beobachtungen beschränken darf, und in der Schätzung der Unterabtheilungen geübt ist. Es ist aber bekannt, dass man in der Regel mit dieser Genauigkeit sich nicht begnügen mag, und dass man, um der grösseren Feinheit und Sicherheit in den kleineren Unterabtheilungen willen, einen Vernier an der Barometerskale anbringt, den man verrücken und verschieben muss, bis er die für die Beobachtung richtige Stellung erhalten hat. Während dieser Schiebung des Verniers kann man nicht genau beobachten, wegen der dadurch verursachten Erschütterung des Instrumentes, wenigstens dann nicht, wenn die Röhre weit ist, worin sich das Quecksilber leicht bewegt, und wenn das Instrument nicht sehr fest aufgestellt ist. Man muss daher wiederholte Versuche machen, bis man die rechte Stellung des Verniers trifft.

Es giebt aber ein einfaches Mittel, dem Barometer denselben Vorzug zu verschaffen, den das Thermometer und Psychrometer besitzt. Man wählt nämlich einen Streifen von dickem Spiegelglase zur Barometerskale, und foliert diesen auf der einen Seite seiner ganzen Länge und halben Breite nach, so, dass er in zwei lange schmale Streifen zerfällt, von denen der eine einen Spiegel bildet, der andere durchsichtig ist. Auf der andern Seite, der Gränze des Spiegels und des durchsichtigen Glases gegenüber, wird mit dem Diamanten auf der Glasoberfläche die Skale aufgetragen, so, dass alle Theilstriche zur Hälfte auf der durchsichtigen, zur Hälfte auf der undurchsichtigen Seite liegen. Man stellt nun das Auge so vor diese Skale, dass, während man durch den durchsichtigen Streifen die Quecksilberkuppe des Barometers erblickt, dicht daneben im Spiegel das Bild des Auges erscheint. Alsdann hat das Auge die richtige Stellung, so, dass es perpendicular gegen die Skale bleibt, und weil letztere vertical steht, in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe ist. Im Allgemeinen wird man alsdann

die Quecksilberkuppe zwischen zwei Theilstrichen der Skale erblicken, und es kommt nur darauf an, den Bruchtheil zu bestimmen, um welchen die Quecksilberkuppe über dem einen oder unter dem andern Theilstriche steht. Zu diesem Zwecke beobachtet man außer den Skalenteilen auf der *näheren* Glasoberfläche das *entferntere* Bild, was von ihnen hinter dem Spiegel erscheint. Die Theile der wirklichen und der gespiegelten Skale, mit einander verglichen, gewähren dem Auge denselben Anblick, wie die Theile eines Maassstabs, verglichen mit den Theilen seines Verniers. Weil nämlich die Theile der gespiegelten Skale an sich zwar eben so gross sind, wie die Theile der wirklichen Skale, vom Auge aber entfernter liegen; so erscheinen sie dem Auge kleiner, und es ist leicht, das Auge den Skalen so weit entweder zu nähern oder von ihnen zu entfernen, daß z. B. 21 Theile der Skale 22 Theile des Bildes immer decken, wie hoch oder niedrig auch das Auge sich befinden mag, woraus dann hervorgeht, daß das Auge immer in gleicher Entfernung von der Skale geblieben sey, nämlich 21 Mal weiter als das Bild von der Skale. In Fig. 1 Taf. I, wo *MM* die Skale, *NN* ihr Bild darstellt, decken, von *O* aus gesehen, $24 - 3 = 21$ Skalentheile $24 - 2 = 22$ Theile des Skalenbildes; von *O'* aus gesehen, $35 - 14 = 21$ Skalentheile $35 - 13 = 22$ Theile des Skalenbildes, woraus sich ergiebt, daß *O* und *O'* gleich weit von der Skale entfernt sind, nämlich 21 Mal weiter als das Skalenbild von der Skale, vorausgesetzt, daß das Spiegelglas durchaus gleich dick ist.

Außer diesem *ersten* Vortheile, den die Beobachtung des Skalenbildes gewährt, daß man das Auge immer in gleicher Entfernung von der Skale halten kann, gewährt sie noch den *zweiten* Vortheil, daß man die Höhe des Auges und jede verticale Verrückung desselben messen kann, wozu bloß nöthig ist, diejenige Stelle der Skale zu beachten, wo der Theilstrich der Skale mit seinem

Bilde zusammenfällt. Wenn z. B. in Fig. 1 Taf. I das Auge in O ist, scheint ihm der 24ste Theilstrich der Skale mit seinem Bilde zusammenzufallen; wenn das Auge in O' ist, scheint ihm der 35ste Theilstrich der Skale mit seinem Bilde zusammenzufallen, woraus sich ergiebt, dass $O' 35 - 24 = 11$ Skalentheile höher wie O liegt, vorausgesetzt, dass die Skale und der Spiegel durchaus vertical sind.

Diese beiden Vortheile, dass man das Auge immer in gleicher Entfernung von der Skale halten, und jede mit der Skale parallele Verrückung des Auges messen kann, lassen sich nun benutzen, um blos durch die *Ansicht* des Instruments den Bruchtheil des Skalentheils zu erfahren, um welchen die Quecksilberkuppe, die zwischen zwei Skalentheile fällt, höher als der eine, oder tiefer als der andere liegt. Es versteht sich übrigens von selbst, dass der nämliche Zweck durch die nämlichen Mittel überall erreicht werden könne, wo die Endpunkte des zu messenden Gegenstandes, wie beim Barometer, nahe hinter dem Maassstabe liegen. Wir wollen das dazu anzuwendende Verfahren für drei verschiedene Fälle betrachten, nämlich für den Fall, wo der zu messende Gegenstand an seinem Ende

- 1) eine scharfe Spitze oder Kante,
- 2) eine kleine Kugelfläche,
- 3) eine kleine Ebene mit convex gebogenem Rande darbietet. Der erste Fall findet bei einem Thermometer statt, dessen Quecksilberfaden so fein ist, dass sein Ende wie ein bloßer Punkt erscheint. Die beiden letzten Fälle kommen bei Barometern vor, je nachdem die Röhre enger oder weiter ist.

Erster Fall.

Der zu messende Gegenstand biete an seinem Ende eine scharfe Spitze oder Kante dar.

Fig. 1 Taf. I \mathcal{A} sey die zu messende Spitze. Man senke das Auge so weit (bis O) herab, bis es durch den durchsichtigen Theil des Glases die Spitze \mathcal{A} gerade hinter demjenigen Theilstriche der Skale erblickt, der, als das Auge in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe sich befand, zunächst darunter lag (Fig. 1 Taf. I hinter dem 30sten Theilstriche). Von hier aus (von O aus) beobachtet man am Spiegel denjenigen Theilstrich der Skale, welcher mit seinem Bilde zusammenfällt (Fig. 1 Taf. I der 24ste Theilstrich). Sodann hebt man das Auge so hoch (bis O'), dass durch den durchsichtigen Theil der Glasskale die Quecksilberkuppe gerade hinter demjenigen Theilstriche erscheint, der, als das Auge in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe war, etwas höher lag (Fig. 1 Taf. I der 31ste Theilstrich), und bemerkst dann von hier aus am Spiegel denjenigen Theilstrich, der mit seinem Spiegelbilde zusammenfällt (Fig. 1 Taf. I der 35ste Theilstrich). Aus diesen beiden Beobachtungen wird der gesuchte Bruchtheil gefunden. Fällt nämlich die Spitze \mathcal{A} zwischen dem k ten und $(k+1)$ ten Theilstrich der Skale, liegt ferner O mit dem $(k-m)$ ten und O' mit dem $(k+n+1-m)$ ten Theilstriche in gleicher Höhe, so liegt die Spitze \mathcal{A}

$$\left(k + \frac{m}{n} \right)$$

Skalentheile hoch; denn es verhält sich der Höhenunterschied der Spitze \mathcal{A} und des k ten Theilstrichs (wenn a den Abstand der Spitze \mathcal{A} , b den Abstand des Auges O oder O' von der Skale bezeichnet) zu $m = a : b$, oder ist:

$$= \frac{a}{b} m,$$

$a : a+b$ verhält sich aber wie $1 : OO' = 1 : n+1$; folglich ist:

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{n},$$

woraus folgt, dass die Spitze A um $\left(\frac{m}{n}\right)$ Skalentheil höher als der k te Skalentheil ist. In Fig. 1 Taf. I ist $k=30$, $m=6$, $n=10$; folglich liegt die Spitze A $\left(30 + \frac{6}{10}\right)$ Skalentheile hoch.

Man sieht, dass man auf diese Art durch bloße An- sicht des Instruments zu demselben Resultate gelangt, wie durch die Anwendung eines Verniers von n Unterabtheilungen, und dabei hat der Beobachter den Vortheil, dass er sich nach Belieben den Vernier schaffen kann, ent- weder mit vielen oder mit wenigen Unterabtheilungen, weil die Zahl n der Unterabtheilungen von der Entfer- nung des Auges von der Skale abhängt.

Die Messung kann noch etwas erleichtert werden, wenn die Skale und der Spiegel so eingerichtet werden, dass die Spitze A im Spiegelbilde der Skale selbst liegt, weil dann n Skalentheile gerade $(n+1)$ Theile des Skalenbildes decken, die Zahl n folglich ohne Verrückung des Auges durch bloße Vergleichung der Skale mit ihrem Bilde erhalten wird. Eine Skale mit dieser Vereinfachung würde sich besonders für ein Thermometer eignen.

Zweiter Fall.

Der zu messende Gegenstand biete an seinem Ende eine kleine Kugelfläche dar.

Das Quecksilber in der Barometerröhre ist von ei- ner convexen Fläche begränzt, die, wenn die Röhre nicht sehr weit ist, als eine Kugelfläche betrachtet werden darf. Weil man bei einer solchen Begränzung des zu messen- den Gegenstandes, sobald man das Auge hebt oder senkt, nicht mehr nach der horizontalen Tangente jener Kugel- fläche visirt, und also auch nicht nach dem wahren End- punkte

punkte der Säule, so muss der vorhin ermittelte Bruchtheil $\frac{m}{n}$ eine Correction erleiden, die desto grösser ist, je grösser der Kugelhalbmesser, und je kleiner der Abstand der Quecksilberkuppe von der Skale ist. Von dieser Correction kann man ferner beweisen, dass sie verschwindet, sowohl wenn $\frac{m}{n}=0$, als auch wenn $\frac{m}{n}=1$ ist. Denn $\frac{m}{n}$ ist nur dann $=0$, wenn $m=0$ ist, d. i.

wenn das Auge gar nicht unter den k ten Theilstrich der Skale gesenkt werden darf, um letztere gerade hinter dem k ten Theilstriche zu erblicken, mit anderen Worten, wenn die Quecksilberkuppe mit dem k ten Theilstriche selbst gleich hoch ist. Es leuchtet von selbst ein, dass in diesem Falle zu $\frac{m}{n}$ keine Correction kommen darf. Eben so, wenn $1-\frac{m}{n}=0$, oder $m=n$ ist, d. i.

wenn das Auge um n Skalentheile unter die k ten Skalentheile gesenkt werden muss, um die Quecksilberkuppe gerade dahinter zu erblicken, wo alsdann das Auge mit dem $(k-n)$ ten Skalentheile gleich hoch ist, und von wo man das Auge (nach der Bedeutung von n , S. 31) um $(n+1)$ Skalentheile nur zu heben braucht, um die Quecksilberkuppe gerade hinter dem $(k+1)$ ten Skalentheile zu erblicken; denn dann befindet sich das Auge in gleicher Höhe mit dem $(k+1)$ ten Skalentheile, und folglich auch die Quecksilberkuppe in gleicher Höhe mit dem $(k+1)$ ten Skalentheile, woraus einleuchtet, dass auch in diesem Falle die Correction von $\frac{m}{n}$ verschwinden müsse.

Man folgert hieraus, dass jene Correction von der Form seyn müsse:

durchsetzen mit $f\left(\frac{m}{n}\right) \left(1 - \frac{m}{n}\right)$

damit sie für $\frac{m}{n} = 0$ und für $\left(1 - \frac{m}{n}\right) = 0$ verschwinde.

Zu diesem Resultate führt auch die genauere geometrische Betrachtung der Sache, welche ergiebt, dass der Factor f dem Kugelhalbmesser, dividirt durch das doppelte Quadrat des Abstandes der Quecksilberkuppe von der Skale (beides in Skalentheilen ausgedrückt), gleich ist ¹).

¹⁾ Siehe Fig. 2 Taf. I.

In Fig. 2 Taf. I sey $AC=r$ der Kugelhalbmesser, $AM=a$ der Abstand der Quecksilberkuppe von der Skale, $O'M=b$ der Abstand des Auges von der Skale, $OO''=m$, BO berühre die Kugel in B , in M' schneide die Linie BO die Skale, und es sey M' der kte Theilstreich der Skale, in D schneide die Linie BO die horizontale Tangente AO'' . Man suche diejenige Correction für m , welche durch die Vertauschung der Spitze A mit der Kugelfläche AB nöthig geworden ist. Diese Correction ist $OO'''=x$, wenn man die Linie AM' zieht und verlängert, bis sie die Verticallinie des Augenpunkts O in O''' trifft. Verlängert man auch die Linie CA bis sie in A' die Linie BO schneidet; so ist:

$$AA' : OO'' = AM' : M'O''' = AM : MO''$$

oder weil $OO''=x$, $AM=a$, $MO''=b$ sind:

$$x = \frac{b}{a} AA'.$$

Wird nun der Winkel $ACB=ODO''$ mit φ bezeichnet, so ist:

$$\frac{AD}{AC} = \tan \frac{1}{2}\varphi$$

$$\frac{AA'}{AD} = \tan \varphi$$

und weil $AC=r$ ist, findet man hieraus:

$$AA' = r \tan \frac{1}{2}\varphi \tan \varphi,$$

folglich:

$$x = \frac{b}{a} r \tan \frac{1}{2}\varphi \tan \varphi.$$

Diese Correction ist positiv oder negativ zu nehmen, je nachdem O höher oder tiefer als O'' liegt.

Auf die nämliche Weise findet man auch die Correction für $(n+1)$, welche wegen der Vertauschung der Spitze A mit der Kugelfläche AB nöthig geworden ist. Sie heisse y , so ist:

Um den Factor f zu ermitteln bedarf es nur einer dritten Beobachtung, wobei die Quecksilberkuppe hinter dem $(k-1)$ ten Theilstriche erscheint. Bezeichnet man der Reihe nach die Zahl der Skalentheile, um welche

$$\gamma = \pm \frac{b}{a} r \left(\tan \frac{1}{2} \varphi \tan \varphi - \sqrt{\left(\frac{n}{b} - \tan \varphi \right)^2 + 1} - 1 \right)$$

(das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem O höher oder tiefer als O'' liegt); denn die Correction für $(n+1)$ besteht aus zwei Theilen, nämlich aus der Correction x für $m=OO''$ und aus der Correction $(\gamma-x)$ für $n+1+m=O''O'$. Die erstere ist gefunden worden:

$$x = \pm \frac{b}{a} r \tan \frac{1}{2} \varphi \tan \varphi,$$

die letztere wird eben so gefunden:

$$\gamma - x = \pm \frac{b}{a} r \tan \frac{1}{2} (\alpha - \varphi) \tan (\alpha - \varphi),$$

wo α den Winkel bezeichnet, den die Tangenten der Kugel durch O und O' mit einander machen. Hiernach ist:

$$\gamma = \pm \frac{b}{a} r \left(\tan \frac{1}{2} \varphi \tan \varphi - \tan \frac{1}{2} (\alpha - \varphi) \tan (\alpha - \varphi) \right),$$

woraus der obige Werth folgt, wenn man bedenkt, dass:

$$\tan \varphi + \tan (\alpha - \varphi) = \frac{n}{b},$$

und wenn man $(\sqrt{\tan^2(\alpha - \varphi) + 1} - 1)$ für $\tan \frac{1}{2} (\alpha - \varphi) \tan (\alpha - \varphi)$ schreibt.

Werden diese Correctionen zu m und $(n+1)$ im Bruche $\frac{m}{n}$ hinzugefügt, so erhält man:

$$\frac{m+x}{n+y} = \frac{m \pm \frac{b}{a} r \tan \frac{1}{2} \varphi \tan \varphi}{n \pm \frac{b}{a} r \left(\tan \frac{1}{2} \varphi \tan \varphi - \sqrt{\left(\frac{n}{b} - \tan \varphi \right)^2 + 1} - 1 \right)}$$

Bedenkt man nun noch, dass:

$$\frac{m}{b} = \tan \varphi,$$

folglich:

$$\sqrt{\frac{mm}{bb} + 1} - 1 = \tan \frac{1}{2} \varphi \tan \varphi$$

ist, so findet man:

das Auge tiefer als der k -te oder höher als der $(k+1)$ -te Skalenthälften steht, mit m_1 , m und $-m'$, und betrachtet diese Größen als Werthe, welche einer Variabeln x zu geben sind, damit ihre Function y der Reihe nach die Werthe $k-1$, k und $k+1$ erhalte; so hat man zur Bestimmung dieser Function folgende zusammengehörige Werthe von x und y :

$$\left. \begin{array}{l} y=k-1 \\ y=k \\ y=k+1 \end{array} \right| \quad \left. \begin{array}{l} x=m_1 \\ x=m \\ x=-m' \end{array} \right|$$

Wählt man die Function y von der Form:

$$y=a+bx+cxx,$$

so ergibt sich aus obigen Werthen für a ,

$$a=k+\frac{m}{n_1}+\left(\frac{m}{n}-\frac{m}{n_1}\right)\cdot\frac{n_1+m}{n_1+n},$$

worin n_1 und n für m_1-m und $m+m'$ gesetzt sind. Aus der Vergleichung der Bedeutung von x mit Fig. 2 ergibt sich nun, dass x die Tangente des Winkels der

$$\frac{m+x}{n+y}=\frac{m\pm\frac{b}{a}r\left(\sqrt{\frac{mm}{bb}+1}-1\right)}{n\pm\frac{b}{a}r\left(\sqrt{\frac{mm}{bb}+1}-\sqrt{\left(\frac{n-m}{b}\right)^2+1}\right)}.$$

Dieser Ausdruck ist in den beiden Fällen, wenn $\frac{m}{n}=0$ und

wenn $\frac{m}{n}=1$, wirklich $=\frac{m}{n}$, wie oben behauptet worden

ist. Man erhält hieraus näherungsweise, wenn man $\frac{m^4}{b^4}$ und

$\left(\frac{n-m}{b}\right)^4$ vernachlässigt, und $b=na$ setzt:

$$\frac{m+x}{n+y}=\frac{m}{n}+\frac{x}{n}+\frac{my}{nn}=\frac{m}{n}+\frac{r}{2aa}\left(\frac{m}{n}\right)\left(1-\frac{m}{n}\right),$$

woraus sich ergiebt, dass der Factor $f=\frac{r}{2aa}$ ist, d. i. gleich dem

Halbmesser dividirt, durch das doppelte Quadrat des Abstands der Quecksilberkuppe von der Skale, was zu beweisen war.

Visirlinie mit dem Horizonte ist für den Halbmesser $MO''=b$. Wird die Tangente dieses Winkels Null gesetzt, so ist $\gamma=a$ die Höhe der Quecksilberkuppe in Skalentheilen. Diesem Ausdrucke für die gesuchte Höhe kann man auch folgende Form geben:

$$a = k + \frac{m}{n} - \frac{n(n_1 - n)}{n_1(n_1 + n)} \cdot \frac{m}{n} \cdot \left(1 - \frac{m}{n}\right),$$

woraus man wieder, wie oben, sieht, daß die dem Bruche $\frac{m}{n}$ nach Vertauschung der Spitze mit einer runden Fläche am Ende des zu messenden Körpers hinzuzufügende Correction den Bruch $\frac{m}{n}$ selbst und dessen Ergänzung zu 1 zum Factor hat. Die Ermittlung dieser Correction lässt sich endlich dazu benutzen, den Abstand der Skale von der Quecksilberkuppe (bei gegebener Krümmung der Quecksilberoberfläche) so einzurichten, daß jene Correction unmerklich wird, und vernachlässigt werden kann. Das Product $\frac{m}{n} \left(1 - \frac{m}{n}\right)$ ist nämlich am größten ($=\frac{1}{4}$), wenn $\frac{m}{n} = 1 - \frac{m}{n} = \frac{1}{2}$. Soll daher jene Correction nie $\frac{1}{100}$ Skalentheil übersteigen, so darf der Factor $\frac{n(n_1 - n)}{n_1(n_1 + n)}$ nicht größer als $\frac{1}{25}$ seyn, was erreicht wird, wenn der halbe Krümmungshalbmesser der Quecksilberkuppe dem Quadrate des fünften Theils ihres Abstandes von der Skale gleich ist, beides in Skalentheilen ausgedrückt. Wendet man daher eine Millimeter-skale an, und beträgt der Krümmungshalbmesser der Quecksilberkuppe 8 Milliméter, so muß der Abstand der Skale von der Quecksilberkuppe 10 Millimeter betragen. Alsdann kann man sich zur Berechnung der Höhe der Quecksilberkuppe derselben einfachen Regel bedienen,

wie wenn das Ende des zu messenden Gegenstandes eine scharfe Spitze wäre, nämlich:

$$a = k + \frac{m}{n}.$$

Dritter Fall.

Der zu messende Gegenstand biete an seinem Ende eine kleine Ebene mit convex gebogenem Rande dar.

Betrachtet man endlich den letzten Fall, wo nämlich die Barometerröhre so weit ist, daß der mittelste Theil der Quecksilberoberfläche ganz eben ist, so findet man die Höhe dieser Ebene am bequemsten, wenn man das Auge nie über den Horizont der Quecksilberkuppe erhebt. Mit Beibehaltung der früheren Beziehung möge daher jetzt $k+1$ derjenige Skalentheil seyn, welcher zunächst unter dem Niveau der Quecksilberoberfläche liegt, und m' die Zahl der Skalentheile, um welche das Auge darunter gesenkt werden muß, damit die Quecksilberkuppe gerade dahinter erscheint, so ersieht man bei Wiederholung der früheren Rechnung, daß man bloß das Vorzeichen von m' zu ändern braucht, und wird zu folgender Bestimmung für die Höhe der Quecksilberkuppe geführt:

$$a = k + \left(1 + \frac{m'}{n}\right) + \frac{n(n_1 - n)}{n_1(n_1 + n)} \left(1 + \frac{m'}{n}\right) \frac{m'}{n}.$$

Schlussbemerkung.

Endlich bemerke ich noch, daß die von mir vorgeschlagene Einrichtung der Barometerskale eine eigenthümliche und nützliche Anwendung finden kann bei Untersuchung der Capillaritäts-Erscheinungen, weil sie ein sehr einfaches und genaues Mittel darbietet, die Gestalt der Quecksilberkuppe zu erforschen. In Fig. 3 Taf. I stellen a, b, c, d, e, f sechs auf einander folgende Theilstriche der Skale dar; A, B, C, D, E, F dagegen die

Punkte, wo sich das Auge befinden müsse, damit die Quecksilberkuppe hinter jenen Theilstrichen erscheine. Man ziehe die Linien *Aa, Bb, Cc, Dd, Ee, Ff* und verlängere sie respective über *a, b, c, d, e* und *f* hinaus, so erhält man die Tangenten der Quecksilberkuppe, und folgert daraus, dass die Curve *klmnop*, welche jene Linien zu Tangenten hat, die Gestalt der Quecksilberkuppe darstellt. Die Lage der Punkte *A, B, C, D, E* und *F* gegen die Theilstriche *a, b, c, d, e* und *f* wird, wie wir oben gesehen haben, bloß durch die Be- trachtung des Spiegelbildes der Skale und des Auges vollständig bestimmt.

IV. Ueber die Construction des Thermometers; *von F. Rudberg.*

(*Kongl. Vetensk. Acad. Handling. f. 1834, p. 354*)¹⁾.

Da die mannigfaltigen und in so hohem Grade bewundernswürdigen Phänomene der Wärme einen der interessantesten und wichtigsten Gegenstände der physikalischen Speculation ausmachen; und da das Thermometer fast das einzige Instrument ist, welches sich zur qualitativen und quantitativen Untersuchung dieser Erscheinungen gebrauchen lässt, so kann man offenbar auf die Vervollkommnung dieses Instruments nicht Aufmerksamkeit genug verwenden. Freilich vermögen Thermoskop und Thermo- multiplicator weit kleinere und fast unglaublich kleine Temperaturdifferenzen anzugeben; allein ihre Anzeigen sind nur relativ, und daher können sie bei einer quantitativen Untersuchung nicht mit Sicherheit angewandt werden, zuweilen nicht einmal bei einer qualitativen, weil

1) Eine kurze Anzeige von dieser Arbeit wurde bereits in Bd. 37 (S. 376) dies. Annal. mitgetheilt.

ihnen die Vergleichbarkeit abgeht. Dasselbe gilt von den so äußerst empfindlichen Metallthermometern.

Das Quecksilberthermometer (denn dessen Vorzug vor allen übrigen mit andern Flüssigkeiten gefüllten Thermometern ist so allgemein bekannt, dass er hier nicht dargethan zu werden braucht) bleibt also das hauptsächlichste und wichtigste Instrument, auf dessen Zuverlässigkeit in seinen Angaben die sichere Entwicklung der Wärmelehre beruht. Seit die Physik in neuerer Zeit einen vorsichtigeren Charakter angenommen hat, und man sich nicht mehr mit einer nur auf das Allgemeine einer Erscheinung ungefähr passenden Erklärung begnügt, sondern sich bemüht, wie in der Astronomie, eine Erscheinung in ihrem ganzen Detail zu verfolgen, und mit möglichster Genauigkeit quantitativ zu bestimmen, um zu sehen, ob die aufgestellte Erklärung in jeder Hinsicht vollkommen Stich halte, was natürlich den Gebrauch von sicheren und feineren experimentellen Hülfsmitteln hat immer mehr fühlbar machen müssen, ist auch von Zeit zu Zeit die Verbesserung der Construction des Thermometers ein Gegenstand der Untersuchungen der Physiker gewesen. So haben Cavendish, Gay-Lussac, Hällström, Egen u. m. A. sich damit beschäftigt. Ueberdies ist auch von anderen Seiten die Aufmerksamkeit hierauf hingelenkt worden, wegen des Interesses, welches Astronomie, Meteorologie, Physik, Geographie und andere Wissenschaften an zuverlässigen Temperaturbestimmungen finden müssen.

Hiehach sollte man nun vermuthen, die Construction des Thermometers habe schon eine hinlängliche Genauigkeit erreicht. Allein, wiewohl das Thermometer schon bedeutend verbessert worden ist, nicht bloß hinsichtlich der Richtigkeit in den Angaben eines einzelnen Instruments, sondern auch in Betreff der Vergleichbarkeit der Angaben zweier an verschiedenen Orten, zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen versetig-

ten Instrumenten, so bleibt dennoch zu dessen Vollkommenheit noch sehr viel zu thun übrig. Ich habe alle über diesen Gegenstand bekannt gemachten Angaben benutzt; glaube auch durch Untersuchungen, die ich seit 1829 mit schweren Kosten und bedeutender Aufopferung von Zeit bei besonderen Gelegenheiten angestellt, mehrere wesentliche Verbesserungen aufgefunden zu haben, aber dennoch ist es mir nicht möglich gewesen, eine absolute Sicherheit von 0,01 eines Grades zu erreichen.

Das Problem der Thermometer-Construction kommt im Allgemeinen darauf zurück, den Unterschied der Volume, welche das Quecksilber scheinbar in Glas bei zwei als unveränderlich angenommenen Temperaturen einnimmt, in eine gewisse Anzahl gleich großer Theile zu theilen; es zerfällt demnach offenbar in drei partielle Aufgaben, nämlich: Bestimmung der einen und der andern dieser festen Gränztemperaturen, und Theilung der scheinbaren Volumsanwüchse. Was diese Temperaturen betrifft, so sind sie, nach Uebereinkunft, bekanntlich: der Gefrierpunkt des Wassers und der Siedpunkt desselben bei einem bestimmten Barometerstand. Die Theilung in gleiche Volumtheile setzt eine Untersuchung über dem inneren Durchmesser der Röhre oder die etwaigen Ungleichheiten des Kalibers voraus, und ist, wenn diese bekannt sind, leicht ausgeführt. Die Thermometer-Construction beruht also auf drei Elementen, auf der Bestimmung des Frost- und Siedpunkts, und auf der Kalibrirung der Röhre. Ich werde nun diese Elemente einzeln betrachten, mit Uebergehung jedoch der historischen Auseinandersetzung dessen, was über diesen Gegenstand bereits von längerer Zeit her geleistet wurde, weil dies theils von geringerer Wichtigkeit für die Sache ist, theils auch zu weitläufig seyn würde.

1) Bestimmung des Frostpunktes.

Eine feste, bei allen Gelegenheiten gleiche Temperatur zu erhalten ist leicht, und auch längst bekannt. Man nimmt nämlich zusammengeballten, mit etwas Wasser befeuchteten Schnee, oder, wenn man diesen nicht erhalten kann, anderen Schnee, den man mit so viel kalten destillirten Wassers übergießt, daß daraus eine halbdurchsichtige Masse entsteht, oder nimmt endlich, in Ermanglung von Schnee, fein zerstoßenes, zerriebenes oder mit einem scharfen Eisen geschabtes Eis, das man ebenfalls mit Wasser befeuchtet. Wenn man hierin das Thermometer einsetzt, mit Beachtung, daß nicht bloß die Kugel, sondern auch ein möglichst grosser Theil der Röhre, von der Kugel ab bis zum Ende der Quecksilbersäule, in den Schnee versenkt sey, und wenn man darauf sieht, daß die Kugel überall mit dem abkühlenden Mittel in Berührung stehe, so findet man bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs das Ende der Quecksilbersäule immer auf der nämlichen Stelle, und folglich den Frostpunkt sicher bestimmt. Es bleibt nun weiter nichts übrig, als die Lage des solchergestalt vollkommen festen Punkts mit äußerster Genauigkeit zu bestimmen. Wirklich wäre durch die Unveränderlichkeit der unter den eben genannten Umständen erhaltenen Temperatur wenig oder nichts gewonnen, wollte man nicht die Angabe des Instruments bei dieser Temperatur scharf bezeichnen, d. h. einen Punkt auf der Röhre, in der auf deren Länge winkelrechten Ebene, welche das Ende der Quecksilbersäule berührt. Das gewöhnlich angewandte Mittel, diese Lage durch einen umgebundenen Seidenfaden oder einen Diamantstrich zu bezeichnen, ist sicher zu roh, um bier in Betracht zu kommen. Das von mir eingeschlagene Verfahren ist nachfolgendes.

Nachdem auf der Thermometerröhre, winkelrecht gegen deren Länge, und am besten in der Nähe des Nullpunkts, ein feiner Diamantstrich gezogen worden, wird

der Abstand dieses Strichs von jenem Punkt auf die Weise gemessen, welche ich nun beschreiben will. Man befestigte die Röhre auf einer Messingplatte *AB* (Taf. I Fig. 4) dadurch, daß man den in der Mitte bügelförmigen Messingstreif *mm* auf die Röhre legt, und ihn, nachdem zwischen beide eine dünne Korkscheibe eingeschoben worden, mittelst der Schrauben *SS* festschraubt. Die Messingplatte war in der Mitte *abcd* mit feinem Silber ausgelegt und auf diesem mit einer genauen Theilung versehen, deren Theile so klein waren, daß 198 derselben auf einen Decimalzoll gingen. Zur Ablesung diente ein einfaches Mikroskop *DE*, gehalten von der Hülse *G* und deren Ständer *NMP*, welcher mit seinem unteren Ende *MP* die Platte *AB* umfaßte und damit verschoben werden konnte. Das Mikroskop besaß nur eine dreimalige Vergrößerung, damit das Ende der Quecksilbersäule und die um die Dicke der Röhre tiefer liegende Theilung zu gleicher Zeit deutlich gesehen werden könnten. Bei stärkerer Vergrößerung würde natürlich die eine undeutlich geworden seyn, wenn die andere deutlich gewesen wäre. Um ferner beim Ablesen die Parallaxe zu vermeiden, welche nach der verschiedenen Stellung des Auges entstehen kann, wenn beide Objecte nicht in derselben Ebene liegen, befand sich am oberen Ende der Röhre *DE* ein Deckel mit einem kleinen Loche *o*, und in der Röhre selbst, etwa einen halben Zoll vom Objectiv *E*, ein messingenes Diaphragma, dessen kreisrunde Oeffnung eine Linie im Durchmesser hielt. Das Mikroskop wurde hiebei immer so weit verschoben, bis das Ende der Quecksilbersäule sich in der Mitte dieser Oeffnung befand, wodurch, da das Auge nur durch das kleine Loch *o* sehen konnte, die Parallaxe fast ganz aufgehoben ward. Nach einiger Uebung konnte man beim Ablesen durch Schätzung noch mit ziemlicher Sicherheit $\frac{1}{2}$ einer Abtheilung der Skale bestimmen. Die Bestimmung der Lage des Nullpunkts geschah nun so, daß

man erst beobachtete, welchem Strich der Theilung der Diamantstrich entsprach; dann wurde das Thermometer in die Schne- oder Eismischung gesetzt, und endlich, nachdem es darin längere Zeit gestanden hatte, der das Ende der Quecksilbersäule berührende Theilstreich abgelesen. Der Abstand dieses von dem vorhergehenden ergab nun genau, wie viel Skalentheile der Nullpunkt über oder unter dem auf der Röhre befindlichen Diamantstrich lag.

Das eben Angeführte reicht hin, um die Lage des Nullpunktes mit aller erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen. Wiederholt man diese Bestimmung nach längeren Zwischenzeiten, so findet man, wie zuerst Bellani im J. 1822 bemerkt hat, dass der Nullpunkt sich wirklich verändert hat und in der Röhre höher gerückt ist, so dass mit denselben die ganze Skale einer langsam und oft unregelmässig fort dauernden Verschiebung auf der Röhre unterworfen ist. Diese ist nach kurzer Zeit insbesondere dann merkbar, wenn der Nullpunkt an einem eben gefüllten und zugeblasenen Thermometer bestimmt worden ist, und sie kann in diesem Fall einen ganzen Grad und mehr betragen. Um einer so bedeutenden Verschiebung zuvorzukommen, muss man den Nullpunkt erst nach längerer Zeit bestimmen, z. B. erst einige Monate nach dem Zublasen der Röhre. Nach Verlauf einer bedeutenderen Zeit wird die Veränderung weniger merklich und oft ganz unwahrnehmbar. Die Normalthermometer, welche ich i. J. 1830 zu einem eigenen Behufe construirt habe, waren über ein Jahr alt als ich sie graduierte, und deshalb änderte sich auch später der Nullpunkt nicht merklich mehr. Indes muss man doch, nach Beachtung aller der eben vorgeschriebenen Vorsichtsmafsregeln, die Lage des Nullpunkts von Zeit zu Zeit prüfen, um sich ganz auf die Angaben des Thermometers verlassen zu können, und wenn der dabei beobachtete Betrag der Verschiebung eine constante Grösse

bleibt, denselben von jeder Gradzahl über Null abziehen, und zu jeder solchen unter Null addiren.

Was die Ursache der Verschiebung des Nullpunkts betrifft, so muß sie nothwendig in einer Veränderung des Volums der Kugel liegen. Einige Physiker haben freilich vermutet, sie liege darin, daß das Quecksilber Luft absorbire und dabei sein Volum vergrößere; allein diese Ansicht ist ganz unrichtig, wie dies daraus hervorgeht, daß die Verschiebung des Nullpunkts besonders in vollkommen luftleeren Thermometern stattfindet; dagegen gar nicht oder wenigstens höchst unbedeutend in den lufthaltigen. Die Volumsveränderung der Kugel röhrt wahrscheinlich von dem Druck der Atmosphäre auf die Außenfläche derselben her, welchem die Quecksilbersäule, je nach ihrer mit der Temperatur veränderlichen Höhe, nur mit einer bedeutend geringeren Kraft entgegen wirken kann, wenn das Thermometer luft leer ist. Aber freilich bleibt hiebei noch unerklärt, weshalb die Zusammeindrückung der Kugel nicht sogleich nach dem Zuschmelzen ihren ganzen Betrag erreicht, sondern noch später fortfährt zuzunehmen. Man könnte folgende Erklärung davon geben, welche man indes blos als hypothetisch ansehen darf. Bezeichnet h den Druck der Atmosphäre und mt die Länge der Quecksilbersäule, gerechnet vom Anfange der Röhre (wo t die Thermometergrade sind), so ist, wenn man vom Durchmesser der Kugel absieht, der äußere Druck auf die Kugel $= h - mt$; dieser wird folglich desto größer je kleiner t ist, d. h. die Kugel wird desto mehr zusammengedrückt je niedriger die Temperatur ist. Da die Glastheilchen hiebei gleichsam in einander gekeilt werden, ist es wenigstens nicht unmöglich, daß sie beim Steigen der Quecksilbersäule und dadurch erfolgenden Verminderung des Drucks auf die Kugel nicht wieder ihre frühere, der höheren Temperatur entsprechende Lage annehmen, so daß dann die Kugel merklich kleiner bleibt als sie sonst bei

dieser Temperatur eigentlich seyn würde. Je öfter oder je länger die Kugel einer bedeutenden Kälte ausgesetzt wird, desto merkbarer würde auch deren Verkleinerung werden. Einleuchtend ist, dass diese mechanische Volumsverringerung in ihren Folgen nicht verwechselt werden muss mit der, welche in gleichem Sinn bei Erniedrigung der Temperatur stattfindet, weil, wenn diese allein wirkt, die Theilchen sich einander mit Beibehaltung ihrer relativen Lage nähern, wodurch sie, bei wiederholten Erhitzungen zu demselben Grade, immer auf denselben wechselseitigen Abstand wieder zurückkommen. Ist die von Vicat neuerlich¹⁾ mitgetheilte Angabe richtig, dass ein Metalldraht, bei Spannung durch ein Gewicht, weit geringer als das, welches er, ohne eine bleibende Verlängerung zu erfahren, zu tragen im Stande ist, nach Verlauf einer kürzeren Zeit bedeutend ausgedehnt wird, so scheint es nicht unglaublich, dass ein lang anhaltender Druck beim Glase eine bleibende Zusammendrückung bewirken könne. Dass die Erhöhung des Nullpunkts oft ganz unregelmässig und folglich nicht proportional der Zeit ist, scheint auch nach dieser Erklärung natürlich, weil die Proportionalität nur in dem Fall stattfinden könnte, wenn die Temperatur unverändert bliebe, die Quecksilbersäule also immer gleiche Höhe in der Röhre einnähme. Setzt man das Thermometer ab und zu einer strengen Kälte aus, so wird auch dabei die Volumsverringerung bedeutender.

Dass in der That ein geringer Druck von außen das Volum der Kugel vermindert, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Kugel, nachdem man sie mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. mit mehrfach zusammengeschlagenem Papier, umgeben hat, sanft mit den Fingern drückt: bei jedem Druck wird die Quecksilber-

1) *Ann. de chim. et de phys. T. LIV p. 35.* (Annal. Bd. XXXI S. 108).

säule sogleich verlängert¹⁾). Einen ferneren und directen Beweis hievon liefert der Umstand, daß ein Thermometer, welches mehrere Grade unter Null besitzt, und in welchem also bei gewöhnlicher Temperatur das Quecksilber hoch in der Röhre steht, bei senkrechter Stellung eine *geringere* Zahl von Graden angibt als bei horizontaler Lage. Dafs übrigens die Glasdicke des Behälters und dessen Gestalt von Einfluß seyn müsse, ist klar. Auch hat man schon bei Thermometern gefunden, dafs, je nach der größeren oder geringeren Dicke des Glases oder nach der kugelförmigen oder cylindrischen Gestalt des Behälters, die Verschiebung des Nullpunkts ungleich ist. Ge-wihs könnte man der Kugel eine solche Glasdicke geben, daß der Nullpunkt sich nicht mehr änderte; allein das Thermometer würde dann so unempfindlich, daß es für die meisten Untersuchungen untauglich wäre.

Durch Einschließung von Luft in die Röhre sollte man die Verschiebung der Skale verhüten können. Allein man würde diesen Zweck doch nur dadurch erreichen, daß man die Röhre verbände mit einem mit trockner Luft gefüllten Behälter, von solcher Grösse, daß das ganze innere Volum der Röhre höchst unbedeutend gegen denselben wäre, damit die durch das Steigen und Sinken des Quecksilbers hervorgebrachte Veränderung in der Elasticität der eingeschlossenen Luft ohne Einfluß bliebe. Auch haben die Thermometer, welche am oberen Ende ihrer Röhre eine kleine Kugel vom 3- bis 400-fachen Volum der Röhre besaßen, und mit Luft gefüllt waren, keine merkbare Aenderung im Nullpunkt gezeigt. Indes sind die Unbequemlichkeiten, die hieraus entspringen, weit größer als die in Folge des Verschiebens der Skale, da dieses jeden Augenblick ihrer Grösse nach bestimmt werden kann, und nach längerer Zeit ganz auf-

1) Am deutlichsten zeigt sich diese Erscheinung bei den freilich zu wissenschaftlichen Untersuchungen wenig üblichen Thermometern mit platten cylindrischen Behältern. P.

hört. Denn erstens überzieht sich das Ende der Quecksilbersäule, sobald nicht ganz reines Quecksilber genommen worden, mit einer Haut, welche Flecke in der Röhre absetzt, und dadurch das Thermometer zu feineren Untersuchungen unbrauchbar macht; für's zweite können auch in einem so verfertigten Thermometer die Kalibrirungsfehler nicht bestimmt werden, weil der Widerstand der Luft die Verschiebung der abgetrennten Säule hindert. Ein Thermometer aber erst luftleer zu kalibrieren und graduiren, und sodann am oberen Ende auszublasen, würde, wenn es sich auch ohne Schwierigkeit und ohne Schaden für das Thermometer bewerkstelligen ließe, wenig nützen, weil die hineinglassene Luft die Kugel erweitern und dadurch die angebrachte Skale unrichtig machen würde.

Ich halte es daher für das Rathsamste, dass man das Thermometer erst längere Zeit nach dem Zublasen graduire, dass man später von Zeit zu Zeit, und allemal bei jeder genaueren Temperaturbestimmung, die etwaigen Veränderungen des Nullpunkts prüfe und den Collimationsfehler der Skale berichtige.

2) Bestimmung des Siedpunkts.

Die Temperatur, bei welcher Wasser siedet, ist bekanntlich nicht immer gleich, und hängt ab von Umständen, deren Einfluss erst untersucht und ihrem numerischen Werthe nach bestimmt werden muss, ehe man durch das Sieden des Wassers eine feste, immer mit Sicherheit wieder auffindbare Temperatur erhalten kann. Klar ist, dass man erstlich eine Uebereinkunft über eine gewisse, als normal anzusehende Beschaffenheit der äusseren auf das Sieden einwirkende Umstände zu treffen habe, und dass man ferner, wenn diese Umstände, wie natürlich sehr oft der Fall ist, nicht immer von gleicher Beschaffenheit sind, nach sicheren Berichtigungen suchen müsse, durch welche jede Beobachtung gehörig reducirt werden könne.

Die

Die äusseren Umstände, welche, wie man gefunden, auf die Siedhitze des Wassers einwirken, sind, in der Voraussetzung, dass man destillirtes Wasser anwende, hauptsächlich zwei:

- 1) Der Druck der Atmosphäre oder der Barometerstand, und
- 2) die Beschaffenheit des Gefäßes.

Der Einfluss des ersteren ist längst bekannt, und er lässt sich auch leicht berechnen, da er davon herröhrt, dass die Dämpfe beim Sieden einen dem atmosphärischen Drucke gleiche Spannkraft besitzen müssen, um den Widerstand zu überwinden, welchen dieser ihrem Ausbreitungsbestreben entgegenseetzt. Man braucht nämlich nur die Tafeln über die Beziehung zwischen der Spannkraft und der Temperatur des Wasserdampfs anzuwenden, wie sie durch die genauen Versuche von Southern, Arago und Dulong gegeben worden sind. *Als normalen Barometerstand ist man, aus natürlichem Grunde, übereingekommen den auf 0° reducirten Mittelstand am Meeresspiegel oder den von 76 Centimetern anzunehmen.* Die Temperatur $100^\circ \pm \tau$, bei welcher das Sieden geschieht, wenn der Barometerstand = $76 \pm \delta$ ist, wird aus der angeführten Tafel erhalten, nach welcher mit mehr als hinreichender Annäherung:

$$\tau = 0,037818 \delta - 0,0018563 \delta^2,$$

woraus, wenn der Abstand zwischen dem Frostpunkt und dem bei $76 \pm \delta$ beobachteten Siedpunkt gleich l ist, der Abstand zwischen 0° und 100° , falls die Röhre vollkommen cylindrisch ist, wird $= l \frac{100}{100 \pm \tau}$.

Die Einwirkung des Gefäßes auf die Siedhitze des Wassers ist zuerst von Gay-Lussac entdeckt. Er fand, dass wenn man 100° die Siedhitze des Wassers in einem eisernen Gefäße bei einem auf 0° reducirten Barometerstand von 76 Centimetern nennt, die Temperatur, bei welcher das Wasser unter demselben Luftdruck in einem

Glasgefäß siedet, gleich $101^{\circ},23$ ist. Bei der von mir unternommenen Wiederholung dieser Bestimmung fand ich $=101^{\circ},33$, was von dem vorstehenden um $0^{\circ},1$ abweicht, wahrscheinlich in Folge einer Verschiedenheit der Glassorten. Aehnliche, obwohl geringere, Unterschiede zeigen sich auch bei anderen Gefäßen. Demgemäß ist man allgemein darin übereingekommen, dass der Siedpunkt in einem eisernen Gefäße bestimmt werden müsse, da dieses leicht zu erhalten ist, und das Wasser darin nicht mit Schwierigkeit siedet wie in Glasgefäßen.

Nachdem man sich auf diese Weise versichert hielt, dass man zu allen Zeiten und an jedem beliebigen Ort durch das Sieden von Wasser eine feste Temperatur erlangen könne, die genau 100° betrage, oder deren Abweichung von 100° aus dem Barometerstande leicht berechnet werden könne, blieb noch die Schwierigkeit, den Siedpunkt zu bezeichnen, und dafür zu sorgen, dass die nänliche Temperatur, welche die Kugel erhält, auch dem ganzen Theil der Röhre, in welchem das Quecksilber aufsteigt, mitgetheilt werde. Diese Bedingung ist sicher von der grössten Wichtigkeit; denn wenn die Temperatur der Kugel $=100^{\circ}$ und die der Röhre $=t$ wäre, angenommen dabei, zur gröfseren Einfachheit, der Nullpunkt liege an der Kugel selbst, so wird, weil die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase für jeden Grad $=\frac{1}{67,67}$ ist, bei bloßer Eintauchung der Kugel in das Wasser, statt 100° , die Temperatur:

$$=98^{\circ},44 + 0^{\circ},0156 t$$

angegeben, die desto niedriger ist je kleiner t . Wenn z. B. im Durchschnitt $=50^{\circ}$ wäre, so würde die Temperatur nur $=99^{\circ},22$, und also der Fehler $=0^{\circ},78$. Cavendish, der zuerst die Aufmerksamkeit hierauf hinlenkte, hat auch zuerst das jetzt übliche Verfahren zur Erhitzung der Röhre angegeben.

In Betreff des Erhitzungsverfahrens sieht man leicht ein, dass es nicht gleichgültig sey, bis zu welcher Tiefe

man das Thermometer in das Wasser einsetkt, denn die Temperatur nimmt mit der Tiefe zu, so dass, wenn die an der Oberfläche dem Barometerstande = h entspräche, die in der Tiefe e dem Barometerstande = $h + \frac{e}{13,6}$ ent-

sprechen würde, wo 13,6 das specifische Gewicht des Quecksilbers ist. Die Kugel muss folglich nur eben unter der Oberfläche des Wassers gehalten werden, und, wenn auch die Röhre dieselbe Temperatur haben soll, so scheint auf dem ersten Blick kein anderes Mittel dazu vorhanden, als dass man das ganze Thermometer horizontal unter das Wasser lege, was indes doch mit mehreren Unannehmlichkeiten verknüpft seyn würde. Indes fand Cavendish, dass man diese vermeiden könne, wenn man das Sieden in einem Gefäß mit langem und schmalen senkrechten Halse vornimmt, und das Thermometer in dessen Axe stellt. Er beobachtete, was man später glaubte bestätigt gefunden zu haben, *dass die Temperatur des aufsteigenden Dampfs genau die des Wassers an seiner Oberfläche sey.* Auf diesem Grundsatz beruht der von ihm vorgeschlagene und nunmehr allgemein angennommene Apparat zur Bestimmung des Siedpunkts, bei welchem es also gleichgültig ist, ob auch die Kugel selbst sich über dem Wasser befindet. In späteren Zeiten hat man auch, auf Veranlassung der von Gay-Lussac entdeckten Abhängigkeit des Siedpunktes von der Beschaffenheit des Gefäßes, vorgeschrieben, der Apparat müsse nothwendig von Eisen seyn.

Gewiss scheint der Gegenstand durch das eben angeführte Resultat zu einer Einfachheit und Sicherheit gebracht, welche wenig oder nichts zu wünschen übrig lässt. Allein bei genauerer Untersuchung fand ich doch, dass entweder der eben angeführte Satz von der *Gleichheit der Temperatur im Dampf und im Wasser an seiner Oberfläche*¹⁾ unrichtig seyn müsse, oder dass die Reduction

1) Dieser Satz war als vollkommen richtig angenommen. Biot,

wegen des Barometerstandes nicht strenge gültig seyn könne. Eins von beiden muß stattfinden, und sollte es mit letzterem der Fall seyn, so wäre eine sichere Bestimmung des Siedpunkts und folglich eine genaue Construction des Thermometers, mithin auch eine genaue Temperaturbestimmung unmöglich.

Da der erwähnte Temperatur-Unterschied zwischen dem in Glas- und Metallgefäßen siedenden Wasser, welcher bis $1^{\circ},3$ steigt, unmöglich von etwas anderem als davon abgeleitet werden kann, daß das Wasser vom Glase stärker als vom Metall angezogen wird, und da sich vernünftigerweise die Anziehung des letzteren nicht als $=0$ annehmen läßt, so ist klar, daß, wenn die Temperatur beim Sieden in einem Gefäß, welches keine Anziehung äußerte, gleich T wäre unter einem Luftdruck von 76 Centimetern, die Siedtemperatur in einem Eisengefäß nothwendig größer, oder $= T + \tau$, und in einem Glasgefäß $= T + \tau + 1^{\circ},3$ seyn würde. Aber dies ist wieder T , welches der Elasticität 76 Centimeter entspricht; denn T ist mit andern Worten die Temperatur, bei welcher, wenn wir uns vorstellen der Druck der Atmosphäre wäre z. B. doppelt so groß als er wirklich ist, der Wasserdampf, der in diesem Fall schon aus nicht siedendem Wasser sich bilden würde, die Elasticität $= 76$ Centimeter besäße. Diese kann also eben so wenig $T + \tau$ als $T + \tau + 1^{\circ},3$ entsprechen, und dennoch wird das erstere angenommen. Die Wichtigkeit dieser Bemerkung in Bezug auf die Reduction wegen des Barometerstandes ist einleuchtend. Man könnte zwar meinen, es sey für die Ermittlung des Siedpunkts gleichgültig, ob man 76 Centimeter als der Temperatur $T + \tau$ oder der $T + \tau + 1^{\circ},3$

Traité de physique experiment. et mathem. T. I p. 45. »Il est donc indifférent, que la boule soit plongée dans l'eau à la surface ou dans la vapeur, et par conséquent les températures de cette eau et de la vapeur qui s'en échappe sont les mêmes aussi.«
Eben so andere Schriftsteller. |

entsprechend ansehe, wenn man nur immer dieselbe Art von Gefäß anwendete; und in der That wäre dies auch der Fall, wenn entweder der Siedpunkt immer genau bei 76 Centimetern bestimmt würde, oder wenn die Elasticität des Dampfs immer direct der Temperatur proportional wäre. Allein das Erstere lässt sich höchst selten bewerkstelligen, und das Letztere findet nicht statt, im Gegentheil nimmt die Spannkraft im stärkeren Verhältniss zu als die Temperatur; dadurch wird dann die Grösse δ , um welche der Barometerstand verschieden ist von 0°,76, nicht blofs unsicher, sondern auch ganz unmöglich aufzufinden. Nehmen wir z. B. an, es sey $\tau=1^{\circ},0$, und der beobachtete Barometerstand = 77,4 Centimetern oder 1,4 Centimeter über dem mittleren Stand. Diesem entspricht, nach der Tafel über die Spannkräfte, die Temperatur = 100°,51, und folglich müfste hienach die Temperatur 0°,51 höher als die Normaltemperatur seyn. Da nun aber in Wirklichkeit die Temperatur des Dampfs bei 76 Centimetern gleich ist mit der des Wassers im Metallgefäß, oder = 101°,0, so lässt sich unmöglich einsehen, was für eine Berichtigung für die 1,4 Centimeter, den Ueberschuss über den mittleren Barometerstand, anzubringen sey. Das Dalton'sche Gesetz über die Spannkräfte der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten scheint nicht anwendbar zu seyn, weil die Wasserdämpfe von 76 Centimetern und 101° Wärme sich im ausgedehnten Zustand befinden. Nun kommt noch hinzu, dass der Werth von τ wirklich nicht bekannt ist, und daraus folgt also, dass, wenn der zuvor erwähnte Satz von der Gleichheit der Temperatur des Dampfs und des Wassers richtig wäre, der Siedpunkt nicht anders als in dem höchst seltenen Fall bestimmt werden könnte,! dass der auf 0° reducire Barometerstand genau 76 Centimeter betrüge.

Diese Betrachtung veranlaßte mich, die Temperatur des Dampfs von dem in einem Glasgefäß siedenden Wasser mit aller Genauigkeit zu prüfen, und dabei fand ich,

dafs sie ganz genau die nämliche ist, wie wenn das Wasser in einem Metallgefäß siedet, und dafs sie in beiden Fällen genau dem zugleich beobachteten Barometerstand entspricht. Die hiebei erlangten Resultate sind in folgender Tafel enthalten. Der Versuch wurde mit dem Apparat und nach dem Verfahren angestellt, welche am Ende dieses Aufsatzes beschrieben werden sollen. Die vierte Spalte enthält den nach der Formel

$$h = \frac{h'}{1 + 0,00018018 t}$$

auf 0° reducirtten Barometerstand h , worin h' der bei der Temperatur t beobachtete ist. Ich bediente mich dazu eines von Bunsen in Paris verfertigten tragbaren Barometers, welches in seiner Fassung ein Thermometer besaß, an dem die Temperatur t beobachtet wurde. Durch mehrfache Vergleiche mit einem in Berlin von Pistor und Schiek verfertigten Barometer, ermittelte ich, dafs ersteres 0,582 Centimeter zu niedrig stand, weshalb denn dieser Unterschied immer der directen Ablesung hinzugefügt wurde. Die fünfte Spalte der Tafel enthält die dem reducirtten Barometerstand entsprechende Temperatur, gemäfs der Tafel über die Spannkraft des Wasserdampfs, und die sechste Spalte ist die mit dem angewandten Thermometer beobachtete Temperatur des Dampfs.

Beschaf- fenheit des Gefäßes.	Beob- achteter Baro- meterst.	Temp. des Barome- ters.	Auf 0° reduc. Baro- met.	Entspre- chende Temp. d. Dampfs.	Beobach- ter Temper. des Dampfs.	Unter- schiede.
Glas	76,704	+18°,0	76,457	100°,16	100°,08	-0°,08
Eisen	76,700	+17 ,0	76,468	100 ,17	100 ,13	-0 ,04
Glas	76,835	+20 ,0	76,559	100 ,20	100 ,15	-0 ,05
Eisen	76,817	+19 ,1	76,553	100 ,20	100 ,12	-0 ,08 ¹⁾
Glas	76,587	+18 ,0	76,340	100 ,12	100 ,11	-0 ,01
Eisen	77,037	+21 ,0	76,747	100 ,27	100 ,22	-0 ,05
Glas	77,138	+21 ,3	76,843	100 ,30	100 ,28	-0 ,02
Eisen	77,364	+19 ,6	77,092	100 ,40	100 ,35	-0 ,05

1) Bei diesen vier ersten Versuchen enthielt das angewandte Was-

Beschaffenheit des Gefäßes.	Beobachteter Barometerst.	Temp. des Barometers.	Auf 0° reduc. Baromet.	Entsprechende Temp. d. Dampfs.	Beob. Temper. des Dampfs.	Unterschiede.
Glas	77,522	+17°,4	77,280	100°,47	100°,45	-0°,02
Eisen	77,527	+18°,25	77,273	100°,47	100°,45	-0°,02
Glas	77,342	+20°,0	77,065	100°,39	100°,39	0°,00
Eisen	77,357	+19°,2	77,090	100°,40	100°,38	-0°,02
Glas	76,997	+22°,1	76,691	100°,30	100°,27	-0°,03
Eisen	77,017	+23°,25	76,696	100°,30	100°,25	-0°,05
Glas	76,825	+22°,0	76,522	100°,19	100°,20	+0°,01
Eisen	76,782	+22°,5	76,470	100°,17	100°,16	-0°,01
Glas	76,582	+20°,0	76,307	100°,11	100°,13	+0°,02
Eisen	76,635	+21°,33	76,342	100°,12	100°,12	0°,00
Glas	76,620	+18°,4	76,367	100°,13	100°,13	0°,00
Eisen	76,650	+18°,75	76,392	100°,14	100°,15	+0°,01

Die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten dieser abwechselnd mit einem Glas- und einem Eisengefäß und an verschiedenen Tagen angestellten Versuchen ist so genau als man es nur verlangen kann. Das Endresultat wird also:

Obwohl das Sieden des Wassers selbst in einem Glasgefäß bei einer etwa 1°,3 höheren Temperatur erfolgt als in einem Metallgefäß, so besitzt doch der Wasserdampf in beiden Fällen, bei gleichem Barometerstande, eine gleiche Temperatur.

Und da überdies die Tafel zeigt, dass die Temperatur des Dampfs in jedem einzelnen Fall genau dem gerade stattfindenden Barometerstande entspricht, so folgt ferner:

Dass die Temperatur des Wasserdampfs gar nicht von der Beschaffenheit des Gefäßes abhängt, d. h. dass sie immer einer dem Barometerstande gleichen Spannkraft entspricht.

ser, das aus einer Apotheke genommen war, möglicherweise etwas Weingeist. Das zu den folgenden Versuchen angewandte war aus dem chemischen Laboratorium in Upsala erhalten.

Diese Versuche widerlegen also bestimmt den oft angerufenen Satz von der Gleichheit in der Temperatur des Dampfs und des Wassers; allein sie beweisen auch, daß desungeachtet der Cavendish'sche Apparat zur Bestimmung des Siedpunkts vollkommen anwendbar ist, und mit ihm das Problem, zugleich der Kugel und der Röhre eine gleiche unveränderliche Temperatur mitzutheilen, richtig gelöst werden kann, wiewohl das Raisonnement dabei bisher fehlerhaft war.

Zwar scheint der eben angeführte Satz das wider sich zu haben, daß man nicht sogleich einsieht, warum der Dampf nicht genau die Temperatur der Flüssigkeit, aus welcher er sich gebildet hat, behalten soll. Allein was für eine Ursache dies haben mag, so ist es doch eine unbestreitbare Thatsache, daß die Anziehung des Glases, Metalles oder anderen festen Körpers nur allein in dem Wasser selbst die Temperatur, bei welcher das Sieden anfängt und fortfährt, zu erhöhen vermag, ohne einen Einfluß auf die Temperatur des dabei sich bildenden Dampfes auszuüben. Dies ist sogar so allgemein der Fall, wie ich später, gerade auf Veranlassung dieser That-
sache, gefunden habe, daß ein Salz, in welcher Menge man es auch in dem Wasser auflöst, die Siedhitze nur bei der Lösung steigert, und zwar im Verhältnis zu seiner Menge, ohne dem Dampf auch nur im Allergeringsten eine andere Temperatur zu geben als er besitzt, wenn er, bei gleichem Barometerstande, aus reinem destillirten Wasser entwickelt wird. Da dies den Gegenstand einer besonderen weitläufigeren Abhandlung ausmachen soll, so will ich mich nicht mit Anführung der in dieser Hinsicht erlangten Resultate aufhalten¹).

Meine Erklärung von der Thatsache, daß die Temperatur des Dampfes niedriger ist als die des Wassers

1) Die in Rede stehende Abhandlung ist auch, so weit sie das angeführte Resultat betrifft, schon in den Ann. Bd. XXXIV S. 257 mitgetheilt worden.

und genau einer dem Barometerstand gleichen Spannkraft entspricht, würde folgende seyn. Durch die Anziehung des Gefäßes werden die Wassertheilchen so lange am Boden zurückgehalten, bis ihre Temperatur $= 100^\circ + t$ geworden oder um t Grade höher als 100° , bei welchem Wärmegrad sie sonst unter dem Luftdruck von 76 Centimetern in Dampfgestalt übergegangen seyn würden. Bei dieser Temperatur reissen sie sich von den Wänden des Gefäßes los, bemächtigen sich der Gasificationswärme, und beginnen als Dampf aufzusteigen, von der Temperatur $100^\circ + t$ mit entsprechender Spannkraft, welche abnimmt wie die Temperatur, bis auch die Flüssigkeit $100^\circ + t$ erlangt hat. Nachdem hierauf das eigentliche Sieden eingetreten ist, behält der Dampf nicht bloß die Temperatur $100^\circ + t$, sondern auch die entsprechende Dichtigkeit und Spannkraft, ungeachtet letztere grösster ist als der Luftdruck, bis endlich der Dampf die Oberfläche der Flüssigkeit verlässt; von diesem Augenblick dehnt er sich aus, bis seine Spannkraft dem Barometerstande gleich geworden, seine Temperatur zugleich, in Folge der Ausdehnung, auf 100° herabgesunken ist. Die Ursache, weshalb der Dampf, so lange er noch in der Flüssigkeit ist, die Temperatur $100^\circ + t$ behalten kann und muss, glaube ich liegt darin, dass die specifische Wärme des Wassers die des Dampfs weit übertrifft, und dass, in Folge dess, der Wärmeverlust, welchen der Dampf durch Ausdehnung erleiden würde, augenblicklich durch das ihn von allen Seiten umgebende Wasser ersetzt wird. Was ferner den Umstand betrifft, dass die Spannkraft des Dampfs fortwährend in dem über 100° erhitzten Wasser grösster sey als der Luftdruck, so bietet er freilich die bedeutendste Schwierigkeit dar; allein er ist meines Erachtens nicht nur erklärlich, sondern auch nothwendig.

Allgemein hat man angenommen, dass der Dampf sich in dem über 100° erhitzten Wasser im verdünnten Zustande befindet, so dass sein Volum, wenn es bei 100°

oder im Sättigungszustand $=\nu$ wäre, es im Wasser bei $100^\circ + t$ seyn würde:

$$=\nu \frac{1+0,00375(100^\circ+t)}{1,375}.$$

Ferner hat man angenommen, dass der Dampf mit diesem Volum und mit einer dem Luftdruck gleichen Spannkraft aus dem Wasser emporsteige, folglich unwillkürlich auch hernach die Temperatur $=100^\circ+t$ behalten müsse.

Obgleich diese Schlussfolge richtig zu seyn scheint, ist doch ein wichtiger Umstand dabei übersehen worden, der nämlich, *dass der verdünnte Wasserdampf, so lange er vom Wasser zurückgehalten wird, auf allen Seiten von diesem umgeben ist, dieses also fortwährend in den bei $100^\circ+t$ nicht gesättigten Dampfraum hinein verdunstet*. Die hiebei vergrößerte Spannkraft erweitert zwar, beim Durchgang des Dampfs durch das Wasser, beständig sein Volum; allein in demselben Augenblick erzeugt das heissere Wasser mehr Dampf, so dass die Spannkraft immer genau der Temperatur des Wassers entsprechend bleiben muss, bis endlich der Dampf die Wasseroberfläche verlässt, und, da er nun nicht mehr vom Wasser umgeben ist, sich folglich ausdehnt und eine dem Luftdruck gleiche Spannkraft, folglich auch die Temperatur 100° annimmt. Wie die Verdampfung in einem nicht gesättigten Dampfvolum geschehe, kann man sich leicht durch den analogen Fall vorstellen, dass man einen 50° warmen und luftleeren, aber mit Dampf erfüllten Raum habe, der erst bei Abkühlung bis z. B. $+10^\circ$ mit Dampf gesättigt sey. Bringt man nun Wasser von 50° in diesen Raum, in so bedeutender Menge, dass die Temperatur durch die Verdunstung nicht merklich sinkt, so wird er unmittelbar mit Dampf von 50° und einer entsprechenden Spannkraft angefüllt ¹⁾).

1) Eine Thatsache, die ferner diese Erklärung im hohen Grade wahrscheinlich macht, ist die merkbare Volumsvergrößerung,

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen über das Phänomen des Siedens will ich nun übergehen zu der specielleren Untersuchung dessen, was beachtet werden muss, damit der Siedpunkt eben so sicher als der Frostpunkt bestimmt werden könne. Da, nach dem zuvor Angeführten, Kugel und Röhre zugleich in denselben Dampf gehalten werden müssen, wenn beide eine gemeinsame, von der Natur des Gefäßes unabhängige, dem Luftdruck genau entsprechende Temperatur erhalten sollen, so entsteht zuvörderst die Frage, wie man denjenigen Theil des Siedapparats oder den Hals des Gefäßes, welcher die Röhre zunächst umgibt, auf die Temperatur des Dampfs erhalten könne, d. h. wie sowohl die Abkühlung dieses Theils durch directe Berührung mit der weit kälteren Luft, als auch die des Dampfs durch das Einströmen der Luft in die Oeffnung, aus welcher der Dampf entweicht, zu verhindern sey.

Offenbar wird an der ganzen über dem Wasser befindlichen Oberfläche des Gefäßes Dampf condensirt, und dadurch muss in dem übrigen Dampf eine Erkältung bewirkt werden, die desto bedeutender wird, ein je kleineres Dampfvolum in jedem Augenblick, im Vergleich zum Volum des über der Wasserfläche befindlichen Theils des Gefäßes, gebildet wird. Hiernach muss also offenbar das Feuer so stark seyn, dass der Dampf die Luft vollkommen aus dem Gefäse treibt, damit dieses nur allein vom Dampf gefüllt, seine Wandung möglichst stark erhitzt und dadurch die abkühlende Wirkung der Luft auf ein Minimum reducirt werde. Da indes die Wände immer eine etwas niedere Temperatur als der Dampf behalten, und folglich immer die zunächst anliegenden Dampfschichten condensiren, so habe ich es für nothwendig gehalten, in den Hals des Gefäßes einen Cy-

welche die Dampfblase beim Aufsteigen durch die Flüssigkeit erfährt; sie ist weit grösser als die kleine, welche durch den dabei immer mehr abnehmenden Druck des Wassers entsteht.

linder, von etwas gröfserer Länge als der Hals ist, einzusetzen, auf solche Weise, dasf der ausströmende Dampf zwischen dem Hals und dem Cylinder hindurchgeht. Dadurch werden die Wände des ersten gegen die abkühlende Wirkung der Atmosphäre geschützt, und da der Cylinder überdiefs mit Wasserdampf gefüllt ist, so muß folglich das in dessen Axe befestigte Thermometer genau die Temperatur des Dampfes annehmen. Zur Austreibung der Luft, welche sich in dem inneren, durch einen Kork oben verschlossenen Cylinder befindet, ist in diesem Kork ein Loch gemacht; dieses läfst man anfangs offen, damit der Dampf eine Zeit lang ausströme, und darauf verschließt man es entweder, oder, wenn man es geöffnet läfst, verengt man den andern Ausgang des Dampfs, damit dieser immer aus dem ersten Loch frisch ausströme. Dieser Unstand ist wichtig, weil sich die Beobachtung sicherer und leichter bewerkstelligen läfst, als wenn die Luft vom Beginn des Siedens an zurückgehalten wird. Uebri gens ist die Erinnerung wohl überflüssig, daß das Sieden, ehe man mit der Beobachtung beginnt, eine Zeit lang unterhalten worden seyn müsse, und im Allgemeinen desto länger, je dicker das Glas der Thermometerröhre ist, damit dieses vollkommen die Temperatur des Dampfes angenommen habe.

Fig. 5 Taf. I zeigt die Einrichtung des von mir angewandten Apparats aus Eisenblech, ohne daß sie eine weitläufige Erklärung bedarf. Der äußere Cylinder *MN* ist oben mit einem Kork bedeckt, in welchem der innere Cylinder befestigt ist; und letzterer ist wiederum mit einem Kork verschlossen, durch welchen die Thermometerröhre geht. Damit die der abkühlenden Wirkung der Atmosphäre ausgesetzte Oberfläche des äusseren Cylinders nicht unnöthigerweise grofs sey, und damit dieser auch bei mäfsigem Feuer beständig mit Dampf gefüllt bleibe, muß er im Durchmesser nicht gröfser als ungefähr 1,25 schwed. Decimalzoll genommen werden; der

innere Cylinder bekommt dann einen Durchmesser von 0,66 Decimalzoll. Beide Cylinder sind aus mehren kurzen Blechröhren zusammengesetzt, damit sie, je nach der Länge des Thermometers, verlängert oder verkürzt werden können. Doch müssen diese Röhren bei jedem Versuch mit Zinn verlöthet werden, weil sonst das an den Innenwänden condensirte Wasser durch die Fugen dringt, und durch seine Verdunstung an der Außenfläche eine starke Abkühlung bewirkt, auf welche eine noch bedeutendere Condensation erfolgt u. s. w., so dass keine Beobachtung mit Sicherheit gemacht werden kann.

Fig. 6 Taf. I stellt den Glasapparat vor, welchen ich leicht fertige, seit ich gefunden, dass die Temperatur des Dampfs unabhängig ist von der Beschaffenheit des Gefäßes. Dieser besitzt in jeder Hinsicht den Vorzug vor den ersteren, theils weil man den ganzen Siedprozess betrachten kann, theils weil er zu vielen anderen Versuchen anwendbar ist. Der innere Cylinder ist mittelst zwei durch ihn gehender Schrauben an der Messinghülse *cd* befestigt, und in letzterer ist der Kork eingesetzt, welcher die Thermometerröhre trägt. Ich führe dies nur deshalb an, weil es fast unmöglich ist, einen Kitt zu finden, der nicht endlich von den Wasserdämpfen aufgelöst würde. Die obere Fassung *AB*, woran *cd* festgelöthet ist, kann bei *rr* abgeschroben werden.

Es bleibt nun noch mit einigen Worten zu sagen, wie die Lage des Siedpunkts auf der Röhre mit voller Sicherheit bezeichnet werden könne. Hiezu bediente ich mich der früheren, schon bei Bestimmung des Frostpunkts beschriebenen, mit einem Mikroskop versehenen Skale, und verfuhr sonst auf analoge Weise. Zuerst wird nämlich die Lage des Siedpunkts nur ungefähr bestimmt und durch einen feinen Diamantstrich bezeichnet, dann das Thermometer in den Siedapparat gesetzt und die Skale festgeschraubt. Die Anzahl der kleinen Abtheilungen auf dieser, zwischen dem Siedpunkt und dem Diamantstrich

zeigt dann genau, wie weit der Siedpunkt, bei dem beobachteten Barometerstand, unter oder über dem Diamantstrich liegt.

(Schluss im nächsten Heft.)

V. *Einfache Construction eines Differentialbarometers; von Hermann Kopp in Heidelberg.*

Eine der wichtigsten Anwendungen des Barometers ist die zum Höhenmessen. Jedoch sind die Barometer von gewöhnlicher Länge, ungeachtet der sinnreichen Angaben von Fortin, Loos, Horner und Anderen, bei dem Transport auf steile und felsige Gebirge mehr oder weniger leicht dem Zerbrechen unterworfen, weil die Glasröhre, wegen ihrer Länge und dem grossen Gewicht des Quecksilbers, bei einigermaßen starken Stößen, die sich nie vermeiden lassen, zerschellt wird. Man suchte deshalb auf andere Art und mit weniger zerbrechlichen Instrumenten Höhen zu messen; Wollaston construirte sein barometrisches Thermometer auf das Princip des niedrigeren Siedepunkts des Wassers bei niedrigerem Barometerstand; Adie sein Sympiezometer, wonach ein oben offenes Luftthermometer bei verschiedenem Luftdruck und gleicher Temperatur verschiedene Grade zeigt, und noch andere Apparate wurden angegeben, die aber alle theils den Nachtheil der Unsicherheit bei der Ausübung, theils die Unbequemlichkeit mühsamer Correctionen und Rechnungen hatten, und deshalb einige gar nicht in Gebrauch kamen. Endlich gab August sein Differentialbarometer in diesen Annalen (Bd. III S. 329) an, das nachher noch durch Horner und Parrot verbessert wurde. Es gründet sich bekanntlich darauf, dass eine gleiche Quantität

Luft stets gleich stark hinsichtlich des Volumens zusammengedrückt, bei verschiedenen Dichtigkeiten verschieden hohe Quecksilbersäulen zu tragen im Stande ist. So sicher und einfach das Princip ist, so werden doch Alle, die mit dem oben erwähnten Instrument operirt haben, zugestehen, dass, bei unverändertem Barometerstand, bei wiederholten Beobachtungen sich bedeutende Differenzen ergeben. Der Grund hievon liegt vorzüglich darin, dass man das Auge in eine verlängerte Ebene, und eine Quecksilbersäule, die eine gewisse Quantität Luft zusammen drückt, bis in diese Ebene bringen muss, wobei sich Fehler ergeben müssen, da man bei dem Visiren Parallaxen nicht wohl vermeiden kann, und dadurch verschiedene Höhen der eingeprefsten Quecksilbersäule, somit verschiedenen starke Compressionen und bedeutende Differenzen herbeigeführt werden. Endlich entstehen Fehler auch noch leicht dadurch, dass man die Beobachtungen nicht schnell genug einander folgen lassen kann, da man jedesmal, vermittelst einer Schraube, den Embolus durch einen verhältnismässig grossen Raum hindurch bewegen muss, obgleich die Temperaturveränderungen, die das Instrument durch das Annähern des Gesichts erleidet, und wobei es als Luftthermometer wirkt und so Fehler verursacht, schnelle Beobachtungen nöthig machen. Ich suchte deshalb ein Differentialbarometer auf solches Princip zu construiren, dass die eben angeführten Mängel nicht habe und zugleich einfacher sey, und erhielt als Resultat folgendes Instrument:

Auf einem Täfelchen *ABCD* (Taf. I Fig. 8), 12 Zoll hoch und 1,5 Zoll breit, ist eine Glasröhre *aa*, *bb*, *cc*, *dd* durch *oo* und *pp* unbeweglich befestigt. Diese hat 3 Linien im Durchmesser, ist bei *bb*, 4 Zoll von *aa*, umgebogen, und bei *cc*, 2 Zoll von *bb*, zu einer Kugel erweitert, in deren Hals ein Kork eingekittet ist. In diesem steckt eine Glasröhre, *ef*, vorerst, aber luftdicht, noch auf und nieder bewegbar; sie ist aus dünnem Glas,

10 bis **11** Zoll lang, nach *e* hin etwas ausgezogen, und oben und unten offen. Ihr Durchmesser ist **1** Linie. Um diese Röhre ist ein Stahl- und Platindraht gewickelt und mit etwas Siegellack befestigt, der frei bis *g* herabsteht, so dass der Raum von *g* bis *e* ungefähr ein Viertheil des ganzen Raums von *d* bis *e* ist. Dieser Draht ist nach unten zugespitzt und geschwärzt. In der Röhre *aa* bis *bb* ist ein Kolben *m* an einem Kolbenstängelchen, für geringen Druck quecksilberdicht, beweglich.

Dieses wäre der Apparat bis auf die Skale; sie wird auf folgende Art bestimmt: Ehe man den Kork, worin die Röhre *ef* steckt, in den Hals der Kugel einkittet, misst man von einer durch die Spitze des Drahts *g* auf dieser Röhre senkrechten Linie genau **3** Zoll auf derselben ab, und bezeichnet diesen Punkt. Er heisse *s*. Dann kittet man den Kork ein und füllt die Röhre *abc* mit so viel Quecksilber, dass es sie (wie in der Figur) von dem Kolben bis etwa **2** Linien unter *e* ausfüllt, steckt den Kolben hinein, und bringt durch Umkehren die Luft zwischen ihm und dem Quecksilber weg. Nun drückt man dies vermittelst des Kolbens in den Raum *cd* und verdichtet so die darin enthaltene Luft, so wird das Quecksilber in die Steigröhre *ef* hinaufsteigen. Man drückt so lange, bis es in dieser **9** bis **10** (also von *s* an **6** bis **7**) Zoll hoch steht, alsdann stellt man sie, da sie in dem Kork *d* luftdicht beweglich ist, um so viel höher oder niedriger, dass die Spitze des an ihr befestigten Drahtes *g* genau das Quecksilber berührt, zieht dann den Kolben wieder in die Höhe, so dass das Quecksilber unter *e* kommt, und wiederholt das eben angezeigte Verfahren, bis die Spitze des Drahtes *g* so steht, dass, wenn man das Quecksilber bis zur genauen Berührungsmit ihr treibt, es in der Steigröhre von *s* an **6** bis **7** Zoll hoch steht. Jetzt macht man diese letztere in dem Kork, ohne sie zu verrücken, mit etwas aufgelöstem Schellack vollends luftdicht und unbeweglich, und bezeichnet *s* nun auf der Skale

Skale. Nun preßt man das Quecksilber wieder bis zur genauen Berührung mit dem Drahte g , und bezeichnet den Punkt, bis zu dem es in der Steigröhre steigt, z. B. mit t , so hat man die Höhe der ganzen Quecksilbersäule, wenn man zu dem Abstand von s und t 3 Zoll hinzufügt, und vergleicht diese mit dem jedesmaligen Barometerstand. Aus dem Mittel mehrerer Beobachtungen finde man z. B. für einen Barometerstand von 338 Linien eine Quecksilbersäule von 111,5 Linien, also t 75,5 Linien von s , so gehört diesem t auf der Skale 338 Linien an. Da sich nun die Barometerveränderungen und folglich die Quecksilbersäulen an dem Normalbarometer wie die am Differentialbarometer erhalten, so können wir setzen: $338 : 111,5 = x : 36$, und finden für x 109,13 Linien. Bei s ist also auf der Skale 109,13 oder geradezu 109 Linien zu setzen, und der Raum von s bis t in 229 Theile, die Linien geben, zu theilen. Der Fehler, der durch die Weglassung von 0,13 Linien bei s entsteht, ist um so unbeträchtlicher, je höher der Barometerstand ist (bei einem Stand von 337 Linien wäre er 0,0007502 Linien), und dieser wird selten unter 190 Linien herabgehen, da diesem Stand eine Höhe von ungefähr 14000 Fuss entspricht, hiebei ist das Maximum des durch die Weglassung möglichen Fehlers 0,0038 Linien, was 10,65 Fuss ausmacht. Eben hieraus erhellt, dass auch ein kleiner Fehler bei dem Aufragen der 3 Zolle keinen merklichen Einfluss auf die Richtigkeit des ganzen Instruments hat.

Was die Handhabung des Instruments betrifft, so ist sie durch Vorstehendes schon gegeben. Das Quecksilber vermittelst der Kolbenstange, ohne dass noch Zahn und Getrieb oder eine Schraube nötig wäre, in genaue Berührung mit dem Draht zu bringen, ist, besonders nach kurzer Uebung, leicht und genau auszuführen, da der Draht in dem Quecksilber ein Bild erzeugt, und bei dem

geringsten Abstand noch ein Lichtstrahl durchfällt, bis Draht und Bild als eine Linie erscheinen. Wegen der convexen Oberfläche des Quecksilbers können Parallaxenfehler nicht leicht entstehen. Auch wird die Fehlergränze hiebei bedeutend dadurch vermindert, dass das Quecksilber in der Röhre nur wenig Luft im Verhältniss zu der in der weiteren Kugel eingeschlossenen, aus seiner Stelle treibt. So wird man, vorausgesetzt, dass das Instrument stets senkrecht hängt, bei wiederholten Operationen keinen oder nur einen sehr unbedeutenden Unterschied erhalten; besonders differiren die Beobachtungen von der zweiten und dritten an fast gar nicht; die erste aber kann z. B. durch Temperaturveränderung unsicher seyn. Eben so können sich die Beobachtungen sehr schnell folgen, indem man nur jedesmal den Kolben so hoch zieht, dass das Quecksilber unter dem Ende der Steigröhre steht.

Bei dem Transport wird der Kolben so gestellt, dass das untere Ende der Steigröhre von Quecksilber frei ist; dann schliesst man ihr oberes mit einem gut und fest passenden Stöpselchen, und nun kann das Instrument, in ein Kästchen als Deckel so auf Stützen gelegt und befestigt, dass die Glasmäntel nirgends anliegen, die heftigsten Stöße und alles Schütteln ohne Nachtheil ertragen. Zum Gebrauch wird der Stöpsel aus der Steigröhre weggenommen, und durch Umkehren die Luft zwischen Kolben und Quecksilber weggeschafft. Ist die Steigröhre bei *e* fein genug ausgezogen, so wird schon dies das Eintreten des Quecksilbers hindern und den Stöpsel entbehrlich machen. Dann ist es gut, das Ende *f* mit etwas Tassent zu verschliessen, der die Luft zwar durchlässt, aber Staub etc. abhält.

Dass man das Instrument auch noch in anderen Dimensionen als den obigen fertigen kann, ist klar. Doch scheinen mir die angegebenen Verhältnisse deshalb die passendsten, weil die Theilung noch nicht zu fein und

das Instrument doch von nicht grossem Umfang ist. Macht man das Instrument viel kleiner oder viel grösser, so wird der eine oder der andere Uebelstand eintreten.

VI. Ueber Becquerel's einfache Sauerstoff-Kette; vom Prof. Dr. M. H. Jacobi in Dorpat.

Im ersten Stück des 39sten Bandes dieser Annalen befindet sich ein Aufsatze des Hrn. Dr. Friedr. Mohr zu Coblenz, worin derselbe das Factum der einfachen Kette gänzlich läugnet, die Becquerel in der Sitzung vom 9. Dec. 1835 der Pariser Academie präsentirt hat. Schon im Sommer des vorigen Jahres, bald nachdem ich das 135ste Stück des *L'Institut* erhalten hatte, habe ich einige Versuche mit einer vortrefflich wirkenden Becquerel'schen Kette angestellt, welche der Professor Göbel mit vollkommen reinen Substanzen zu construiren die Güte hatte. Einige interessante Ergebnisse dieser Versuche finden sich im neuen Repertorium der Physik, S. 195, und in einem der Petersburger Academie übergebenen Memoire, das auch noch andere Gegenstände enthält. Indessen war damals die Hauptsache, worauf es ankommt, nicht untersucht worden, ob nämlich das entwickelte Gas auch reines Sauerstoffgas sey. Die Geruch- und Farbosigkeit des Gases, so wie das glänzende Verbrennen eines Holzspahns ohne Detonation (es lag am nächsten ein Wasserstoffgemenge zu vermuthen) gaben keinen Grund ab, die Natur des Gases zu bezweifeln. Der erwähnte Aufsatze des Dr. Mohr, obgleich derselbe, trotz der Ausfälle gegen Becquerel und das eilfertige Publicum, wenig wissenschaftlichen Werth hat, veranlafste mich jedoch den Prof. Göbel zu bitten, den Versuch

im chemischen Laboratorio mit grösster Genauigkeit zu wiederholen, und namentlich das entwickelte Gas einer eudiometrischen Prüfung zu unterwerfen. Das angewendete Verfahren erlaube ich mir etwas detaillirt vorzulegen, weil einige Umstände vorhanden sind, welche es gut ist zu kennen, damit der Versuch vollkommen gelinge: *A* (Taf. I Fig. 9) ist ein Standgläschen, oben mit einem Papierdeckel verschlossen, *B* eine oben und unten offene, 5" Par. weite Glasröhre, die unten mit einem Thonpfropf *c* verschlossen ist. Es wurde dazu Bulus albus des Handels genommen, der mit Salzsäure nicht aufbrauste, und den man mit concentrirter Kochsalzlösung, worin man etwas Kali zerlassen hatte, anfeuchtete. Auf diesen Thonpfropf kommt zum Gelingen des Versuchs viel an, er darf nicht zu fest seyn, weil sonst die Flüssigkeiten in *A* und *B* nicht communiciren können, und auch nicht zu lose, damit der Druck des Gases die Flüssigkeit in *B* nicht durch den Thon hindurchdrängen könne. Oben ist die Röhre mit einem Korkpfropfen *d* luftdicht verschlossen; durch ihn geht das Gasentbindungsrohr *e*, und ein mit Gold an der Platinplatte *f* angelöhter Platindraht. *g* ist die andere Platinplatte, die in das Standgefäß taucht; *h*, *i* sind Quecksilbernäpfchen, welche mit den Enden eines empfindlichen Nobili'schen Galvanometers in Verbindung stehen, *k* ist eine eingetheilte Eudiometerröhre, in deren Kugel bei *l* etwas Phosphor eingeschmolzen ist. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen, weil Quecksilber gegen den Thonpfropf einen zu grossen Druck ausübte, auch kein Grund vorhanden war, Quecksilber vorzuziehen. Die Platinplatten waren 2" $\frac{1}{2}$ Par. lang, und $\frac{1}{4}$ " Par. breit, und sehr sorgfältig durch wiederholtes Ausglühen und Ablöschen in Salpetersäure gereinigt. Die Röhre *B* wurde bis am Rande mit frisch bereiter und höchst concentrirter Kalilauge gefüllt, dann wurde der Kork *d* hineingedrückt, so dass die Gasentbindungsrohre *e*, ganz mit der Flüssigkeit an-

gefüllt wurde. In das Standglas *a* wurde sehr reine, von salpetriger Säure freie concentrirte Salpetersäure von 1,315 spec. Gewicht bei 14° R. gegossen, und die Kette geschlossen. Die Gasentwicklung war lebhaft; nachdem die Flüssigkeit ganz aus der Röhre hinausgetrieben war, entwickelten sich Gasblasen, die man entweichen ließ, bis nach ungefähr einer Stunde das Gas aufgefangen wurde. Folgendes ist eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate:

1) Die Ablenkung der Nadel betrug gleich anfangs 36°, und erhielt sich constant, ohne das mindeste Schwanke, bis etwa nach 24 Stunden der Versuch unterbrochen wurde. Als man früher einen Ppropf von Asbest angewandt hatte, war die Ablenkung zwar beträchtlicher, aber auch viel unruhiger. Ein gleiches hatte stattgefunden, als man das Gas durch Quecksilber sperren wollte; der Druck des entwickelten Gases hat nämlich die Verbindung des Alkali mit der Säure beschleunigt, indem jenes zurückgetrieben wurde. Da der Hr. Prof. Moser sich gewöhnlich sehr empfindlicher Galvanometer bedient, so wunderte es mich, daß er zwar eine entschiedene, aber nur schwache Ablenkung erhalten hat. (Repert. S. 195.)

2) An der Platinplatte, die in der Säure schwebte, war keine Spur von Gasentwicklung sichtbar, eben so wenig im Innern oder an der äußeren Fläche des Thouppropfs. Jedoch exhalirte die Säure im Laufe des Versuchs salpetrige Säure, wie es auch Becquerel angibt.

3) Die Concentration des Alkali ist wichtig, verdünnnte Kalilösung giebt eine schwächere Gasentwicklung und eine geringere Ablenkung. Eben so verhält es sich mit der Säure.

4) Die Becquerel'sche Kette zersetzt das Jodkalium.

5) Kupferlösung zwischen Platindrähten wurde nicht zersetzt, wenigstens war nach einer $\frac{1}{4}$ stündigen Wirkung

keine Spur von Röthung der Drähte sichtbar. Vielleicht war die Dauer des Versuchs zu kurz.

6) Nach der Richtung der Ablenkung der Nadel sowohl, als auch nach der Jodentwicklung, verhält sich die Platte im Alkali wie Zink und die in der Säure wie Kupfer.

7) 800 Fufs Kupferdraht, $\frac{3}{4}$ " dick, in die Kette gebracht, veränderten die Ablenkung nicht wahrnehmbar, der Leitungswiderstand dieser Drahtlänge muss daher gegen die Leitungswiderstände der übrigen Theile verschwindend klein seyn.

8) Ungeachtet die Kette durch diese lange Drahtspireale mit einem Eisenkern geschlossen war, zeigte sich weder ein Schließungs- noch ein Trennungsfunk. Auch bei Anwendung eines kurzen Drahts, fand kein Funke statt.

9) Wurde die Zunge mit Platindrähten armirt und in den Kreis als Nebenschließung gebracht, so empfand man, unter Mitwirkung der Spirale, beim Oeffnen einen äußerst schwachen, aber unzweideutigen Schlag, beim Schließen aber nicht. War die Kette nur durch den Multiplicatordraht geschlossen, so war keine Empfindung zu spüren, selbst wenn man die Drähte an wunden Stellen der Lippe applicirte. Die erwähnte Notiz im Repertorium, wo von Abwesenheit aller Commotionen die Rede ist, wäre hiernach zu berichtigten; eine Täuschung fand hierbei nicht statt, da mehrere zufällig hinzugekommene Personen diese Versuche mit gleichem Erfolg wiederholten.

10) Die Gasentwicklung war so lebhaft, dass sie in fünf Stunden 0,6 Kubikz. betrug. Das Gas war vollkommen geruch-, geschmack- und farblos, und wurde durch *kaum bis zum Schmelzen erhitzten Phosphor* unter der, dem Sauerstoffgase eigenthümlichen glänzenden Feuererscheinung, ohne den mindesten Volumenrückstand absorbiert. Dieser Versuch wurde öfters wiederholt, und

jedesmal erwies sich das entwickelte Gas als *chemisch reines Sauerstoffgas*.

Eine andere specielle Widerlegung des Mohr'schen Aufsatzes möge man uns erlassen.

Durch diese Versuche steht das Phänomen der Becquerel'schen Kette zwar unzweifelhaft fest, aber ihre eigentliche Natur hat dadurch noch keinen Aufschluß erhalten. Im Grunde lässt sich gegen einen, bei Verbindung von Säure und Alkali entstehenden elektrischen Strom nichts einwenden, als die Faraday'schen Gegenbehauptungen, die allerdings von sehr großem Gewichte sind. Indessen werde ich vielleicht bei einer anderen Gelegenheit zeigen, dass seine Gegenversuche und die Folgerungen, die er daraus zieht, nicht ganz einwurffrei sind. Ein einfacher Versuch ist folgender: Prof. Göbel legte einen spiralförmig gewundenen Platindraht, dessen Ende mit dem Galvanometer in Verbindung stand, in ein Glas mit Kalilösung, ein zweiter Platindraht, tauchte ebenfalls, aber nur wenig, in dieselbe Lösung, und führte zum Galvanometer. Sobald Salpetersäure in das Glas getropft wurde, wich die Nadel um 90° aus, kehrte aber sogleich wieder zurück. Die Kalilösung war etwas kohlensäurehaltig, und es entstand ein schwaches Aufblauen, aber die Zersetzung des kohlensauren Kalis wird gewiss Niemand für eine elektrolytische halten! Diese Versuche werden fortgesetzt werden. Vielleicht dienen folgende Betrachtungen dazu, die Becquerel'sche Kette den gewöhnlichen Hydroketten näher zu rücken. Wenn nämlich ein elektrischer Strom durch die Verbindung von Säure und Alkali entsteht, so ist dieselbe doch von so geringer Quantität und Intensität, dass Faraday wohl entschuldigt werden kann, wenn der, gewiss noch ungleich schwächere Strom, der sich in der gewöhnlichen Zinkkupferkette durch Verbindung des Zinkoxyds mit der Säure entwickelt, seiner Wahrnehmung entging. Man

muß sich durch die reichliche Gasentwicklung der Becquerel'schen Kette nicht täuschen lassen, und den Maassbestimmungen folgen, die Faraday uns an die Hand gegeben hat. Der Totaleffect unserer Kette war 0,6 Kubikzoll Sauerstoff in fünf Stunden, was einer Oxydation von 1,3 Gran Zink in derselben Zeit entspricht. Nach meinen Versuchen (*Mémoires sur l'application etc.* p. 40) entwickelte sich an der negativen Platte eines Zinksilberpaars von $1\frac{1}{2}$ Quadratzoll Zinkfläche, das mit Schwefelsäure von 1,25 spec. Gew. geladen war, 1 Kubikzoll Hydrogen in 50 Secunden. Die Quantität Elektricität, die in dieser Kette circulirte, war also 300 Mal so groß, als in unserer Becquerel'schen Kette. Noch ein anderes Moment der Vergleichung giebt der Versuch mit dem Kupferwulst ab. Wir wollen annehmen, daß durch ihn die Ablenkung um $\frac{1}{2}^{\circ}$ vermindert, also auf $35^{\circ}\frac{1}{2}$ herabgebracht worden sey. Ferner mögen sich, weil es hier nicht darauf ankommt, die Kräfte verhalten wie die Tangente der Ablenkungswinkel, also wie 73 : 71. Nimmt man nun die Coëfficienten, die ich für den Leitungswiderstand, p. 24, gefunden habe, zu Hülfe, so findet man durch leichte Rechnung, daß eine Kette von $\frac{1}{60}$ Quadratzoll oder von etwa 1 Quadratlinie Zinkfläche, die in einem $\frac{3}{4}$ Zoll weiten Kupfertroge stand, der mit 10 Th. concentrirter Schwefelsäure auf 100 Th. gefüllt ist, daß, meine ich, eine solche Mikrokette, wenn sie durch einen Multiplicator von 35 Fuß Länge geschlossen ist, in eben dem Verhältnisse wie die Becquerel'sche Kette, nämlich wie 73 : 71 geschwächt wird, wenn man noch eine Drahlänge von 800 Fuß interpolirt. Der Academiker Lenz giebt im 22sten Stück des *Bulletin scientifique* einige interessante Andeutungen über die Becquerel'sche Kette, deren Wirkung er einem modifizirenden Einflusse der Säure und des Alkali auf die Platinplatten zuschreibt¹).

1) Der Versuch den der Hr. Prof. Moser (S. 195 des Reperto-

Zum Schlusse erlaube ich mir noch die Bemerkung, wie es gar nicht unmöglich scheint, dass das Phänomen der Becquerel'schen Kette Aufschluss geben könne über die nicht minder rätselhafte positivere Natur des amalgamirten Zinks. In der That findet sich hier alles in einer sehr günstigen Disposition den Strom aufzusammeln; denn unmittelbar an der leitenden collectirenden Quecksilberfläche geht die Oxydation und die Verbindung des Oxyds mit der Säure vor sich, was beides einen correspondirenden Strom erzeugt.

VII. Ueber die Eigenschaft der negativen Elektricität, schneller als die positive in die Lust zu entweichen; vom Prof. Belli.

Nach Erinnerung an die Versuche von Erman über die unipolaren Leiter und an die von Marianini über die ungleiche Leichtigkeit, mit der ein elektrischer Strom durch einen Metallbogen geht, wenn dessen Enden nicht gleiche Oberflächen besitzen, bemerkt der Verfasser, dass man in dieser Beziehung bisher immer nur die an Spannung so schwache Elektricität der voltaschen Säule un-

riums) zur Erweiterung der Becquerel'schen Theorie ange stellt hat, gehört nicht dahin. Die dort angegebene Combi-

tion kann durch das Schema $\overbrace{z \cdot f \cdot p}^a, \overbrace{p \cdot f \cdot k}^b$ dargestellt

werden, und ist im Allgemeinen nicht wirksam, weil Platin negativ gegen Kupfer ist. Bei dem Versuche ist vielleicht durch grosse Ungleichheit der Dimensionen, oder durch schwache Oxydation des Kupfers der Spannungsunterschied zwischen p und k umgekehrt worden. Wenn f in a Salpetersäure und f in b Schwefelsäure ist, so kann der Versuch eher gelingen, ist aber immer nur als ein Fall von Zersetzung durch einfache Ketten nach Faraday's Angabe zu betrachten.

tersucht habe, keineswegs aber die Maschinen-Elektricität von starker Spannung. Er richtete daher seine Untersuchung auf die letztere.

Nachdem er ein Quadranten-Elektrometer auf einen horizontalen isolirten Conductor befestigt und darauf positiv elektrisiert hatte, fand er, im Mittel aus drei Versuchen, dass das Elektrometer, um von 20° auf 10° herabzusinken, $10' 2''$ Zeit erfordere. Mit negativer Elektricität waren dagegen, um dieselben 10 Grade zu durchsinken, nur $4' 30''$ erforderlich. (Bei einer anderen Reihe gab das Mittel aus 5 Versuchen bei positiver Leitung: $10' 33''$, bei negativer nur $4' 58''$.) Alle Umstände waren in beiden Fällen ganz gleich. Hr. B. schliesst nun hieraus: *dass in gewöhnlicher Luft und bei Spannungen, wie man sie gemeinlich dem Quadranten-Elektrometer ertheilt, und die Funken von 1 bis 2 Linien erzeugen, die negative Elektricität schneller entweiche als die positive.*

Ohne sonst etwas an dem Apparat zu ändern, befestigte Hr. B. an das Ende des isolirten Conductors eine Metallspitze, elektrisierte ihn darauf (*en plus*), und beobachtete dann, wie weit das Quadranten-Elektrometer zusammengesunken war, wenn die Elektricität aufhörte mit Geräusch und mit einem im Dunkeln sichtbaren Schein zu entweichen. So fand sich, dass die rasche Entweichung aufhörte mit:

bei	sehr scharfer Spitze.	wenig scharfer Spitze.	stumpfer Spitze.
Positiver Elektricität	6°	$7^{\circ} \frac{1}{2}$	10°
Negativer	-	$4 \frac{1}{2}$	$5 \frac{1}{2}$

Wurde dagegen der Conductor ohne Spitze gelassen und ihm gegenüber eine nicht isolirte Spitze aufgestellt, so ging die Entweichung der positiven Elektricität bis 6° , der negativen nur bis 8° . (*Biblioth. univers. N. S. T. V p. 152.*)

VIII. Ueber das Verhalten des Phosphorwasserstoffgases gegen Quecksilberauflösungen; von Heinrich Rose.

Die gasförmigen Verbindungen des Phosphors und des Schwefels haben sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, als auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens gegen andere Substanzen, wenig Analogie mit einander. Die größte Aehnlichkeit beider Gase findet in ihrem Verhalten gegen einige Metallaufösungen statt, in welchen das eine Gas Schwefelmetalle, das andere Phosphormetalle erzeugt. Es ist indessen fast nur die Kupferoxydauflösung, in welcher durch Phosphorwasserstoffgas Phosphorkupfer entsteht¹). Andere Metallaufösungen, wie die des Goldes und des Silbers, geben, mit Phosphorwasserstoffgas behandelt, nur metallisches Gold und Silber²), und die Aufösungen der meisten andern Metalle werden gar nicht durch dieses Gas gefällt. Eine merkwürdige und ganz besondere Aehnlichkeit zwischen Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas findet indessen in dem Verhalten beider gegen Quecksilberauflösungen statt, eine Aehnlichkeit, auf welche ich schon vor längerer Zeit aufmerksam zu machhen suchte³).

Die Quecksilberoxydsalze, so wie die entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor, Brom, Jod und Fluor zeichnen sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Schwefelwasserstoffgas vor allen anderen Metallsalzen ganz besonders aus, indem das durch Schwefelwasserstoffgas in den Aufösungen ersterer hervorgebrachte

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 320.

2) Ebendaselbst, Bd. XIV S. 183.

3) Ebendaselbst, Bd. XIV S. 189, und Bd. XXIV S. 320.

Schwefelquecksilber sich, wenn ein Ueberschuss des Quecksilbersalzes vorhanden ist, mit diesem zu merkwürdigen unlöslichen Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen verbinden kann, in welchen oft das Quecksilbersalz Eigenschaften besitzt, die es im isolirten Zustand nicht zeigt; das salpetersaure Quecksilberoxyd wird z. B. in seiner Verbindung mit Schwefelquecksilber durch concentrirte Schwefelsäure auch bei Erhitzung nicht zersetzt¹⁾.

Die Salze keines anderen Metalles zeigen diese Eigenschaft, sich mit der Schwefelverbindung ihres eigenen Metalles zu verbinden, wenigstens nicht in dem Grade wie die des Quecksilbers. Man bemerkt zwar etwas, aber nur entfernt Analoges bei den Salzen des Bleies, des Antimons und anderer Metalle, aber, wenn diese Salze wirklich Verbindungen mit ihren Schwefelmetallen bilden, so sind diese von so geringer Verwandtschaft, dass Wasser sie schon mit Leichtigkeit zersetzen kann.

Das Phosphorwasserstoffgas zeigt sich nun dem Schwefelwasserstoffgas, hinsichtlich seines Verhaltens gegen Quecksiberauflösungen, in sofern analog, als die Niederschläge, welche in diesen durch jenes Gas hervorgebracht werden, aus Verbindungen von Phosphorquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze bestehen. Aber es zeigt sich wieder darin vom Schwefelwasserstoffgase verschieden, dass ein Uebermaas des angewandten Phosphorwasserstoffgases die gebildete Verbindung nicht in reines Phosphorquecksilber umzuwandeln vermag, während bekanntlich ein Uebermaas des Schwefelwasserstoffgases alle Verbindungen von Schwefelquecksilber mit einem Quecksilbersalze in reines Schwefelquecksilber umändert.

Die meisten Versuche habe ich mit dem Niederschlage angestellt, der durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberchloridauflösungen hervorgebracht wird; aber auch die Fällungen, welche in sauren Auflösungen von

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XLII S. 64.

schwefelsaurem und salpetersaurem Quecksilberoxyde, so wie in Quecksilberoxydulaflösungen entstehen, habe ich untersucht. Im Allgemeinen haben diese Fällungen, die in Quecksilberchloridaflösung ausgenommen, beim ersten Anschein Aehnlichkeit mit denen, welche durch Ammoniak in den Quecksilberauflösungen entstehen. Diese Aehnlichkeit, welche die erste Ursache war, daß ich diese Fällungen einer genaueren Untersuchung unterwarf, ist indessen mehr scheinbar, indem sie sich nämlich fast nur auf die Farbe bezieht. Die Niederschläge durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberoxydulaflösungen haben im feuchten Zustande eine weisse, und die in Quecksilberoxydulaflösungen eine schwarze Farbe, gerade so, wie dies bei den Niederschlägen der Fall ist, welche Ammoniak in beiden Fällen bildet. Es besteht indessen noch eine andere, nicht zu verkennende Analogie zwischen den durch Ammoniak und durch Phosphorwasserstoffgas in Quecksilberauflösungen hervorgebrachten Fällungen auf welche ich weiter unten noch besonders aufmerksam machen werde.

Ich habe früher zu zeigen gesucht, daß es nur eine Art von Phosphorwasserstoffgas giebt, und daß dieses Gas, auf verschiedene Weise bereitet, immer dieselbe Zusammensetzung habe. Das selbstentzündliche Gas ist nur aus dem Grunde mit freiem Wasserstoffgas gemengt, weil bei seiner Bereitung freies Kali auf eine Lösung von unterphosphorichtsaurem Kali wirkt, wodurch phosphorsaures Kali gebildet und Wasserstoffgas entwickelt wird. Wie gegen die meisten Substanzen, so wirken auch gegen Quecksilberauflösungen die verschiedenen Modifizierungen des Phosphorwasserstoffgases ganz gleich. Ich habe oft das Gas, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure gewonnen wird, angewandt, aber weit häufiger das durch Kochen von Kalilösung und Phosphor erhaltene Gas. Dieses wurde, wie bei allen früheren Versuchen, erst durch eine Vorlage, darauf durch

eine wenigstens vier Fuſs lange, mit Chlorcalcium angefüllte Röhre, und daru erst durch die Quecksilberauflösung geleitet. Die Vorsichtsmafsregeln, welche man beobachten muſs, um diese Operation ganz gefahrlos zu bewerkstelligen, habe ich früher beschrieben. (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 470.)

Phosphorwasserstoffgas und Quecksilberchloridauflösung.

Man erhält einen Niederschlag von gelber Farbe, wenn man irgend eine Modification des Phosphorwasserstoffgases durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid leitet. Ist das Gas rein und frei von Wasserstoffgas, und letztere Auflösung im Uebermaſs vorhanden, so wird das Gas vollständig absorbirt. Durch die ersten Blasen des Gases entsteht oft in der Quecksilberchloridauflösung eine schwärzliche Fällung, besonders in verdünnten Lösungen, die nach kurzer Zeit aber ganz verschwindet. Die gelbe Farbe des Niederschlages hat viel Aehnlichkeit mit der des Quecksilberoxyhydrats, welches aus einer Quecksilberchloridauflösung durch einen Ueberschufs von reinem Kali gefällt wird.

Vermeidet man so viel wie möglich den Zutritt der

- 1) Leverrier (*Annales de chimie et de physiq. T. LX. p. 174*) hat die Vermuthung aufgestellt, dass der Unterschied zwischen dem Phosphorwasserstoffgase, das durch Erhitzung der wasserhaltigen phosphorichten Säure gebildet wird, und dem selbstentzündlichen, durch Kochen von Phosphor in Kaliauflösung entstandenen, darin bestehe, dass letzteres eine kleine Menge einer eigenen Gasart $P+2H$ enthalte, welche sich durch's Licht in Wasserstoff und festen Phosphorwasserstoff $P+H$ zersetze, und durch welche die Selbstentzündlichkeit des Gases bedingt werde. Ich kann dieser Hypothese nicht beitreten; mehrere Versuche, welche ich hierüber angestellt habe, und welche ich in einem der folgenden Hefte dieser Annalen mittheilen werde, stehen im Widerspruch mit derselben.

Luft, und fällt aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Quecksilbers, so enthält die von dem gelben Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Spuren von Phosphor- oder phosphorichter Säure, welche allerdings darin enthalten sind, wenn man in einem offenen Becherglase das Gas durch die Quecksilberchloridauflösung leitet. Ich habe immer die Vorsicht gebraucht, dies Gas durch die Flüssigkeit in eine Flasche mit enger Mündung, welche fast ganz gefüllt war, sehr langsam zu leiten, und besonders darauf zu sehen, daß keine Blase des nicht absorbirten Gases sich bei Berührung mit der Luft entzündete. Die Operation wurde immer unterbrochen, wenn ein großer Theil des Quecksilberchlorids in der Flüssigkeit noch nicht zersetzt war.

Die vom gelben Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält freie Chlorwasserstoffsäure. In dieser ist jedoch der gelbe Körper nicht auflöslich, denn man kann das Quecksilber vollständig aus der Chloridauflösung fällen. Der Körper ist immer von derselben Beschaffenheit, er mag sich im Anfange der Operation gebildet haben, oder später, und auch wenn Phosphorwasserstoffgas nach gänzlicher Fällung des Quecksilbers durch die Flüssigkeit geleitet wird.

Der Niederschlag muß schnell filtrirt und mit kaltem Wasser eiligst so lange abgewaschen werden, bis in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Silberoxydauflösung kein Chlor mehr entdeckt werden kann. Man muß ihn darauf zwischen Löschpapier legen, etwas damit pressen und ihn sodann über Schwefelsäure im luftleeren Raume vollständig trocknen. Ohne diese Vorsichtsmaßregeln zersetzt er sich außerordentlich leicht. Süßt man ihn mit kochendem, oder bloß mit Wasser von nur einer Temperatur von 60° bis 70° C. aus, so wird er grau durch sich reducirendes Quecksilber; er fängt an dann dieselbe Veränderung zu erleiden, wie durch Temperaturerhöhung. Wenn man nicht abgekühl-

tes und nicht über Chlorcalcium geleitetes Phosphorwasserstoffgas, und besonders solches, das mit heißen Wasserdämpfen gemengt ist, durch eine Quecksilberchloridauflösung leitet, so erhält man keinen rein gelben Niederschlag, sondern einen schmutzig grauen, der viel reducirtes metallisches Quecksilber enthält. Auch durch's Liegen an feuchter Luft zerlegt sich die Verbindung, so wie auch unter Wasser; sie muss daher, sorgfältig getrocknet, gegen den Zutritt der Luft aufbewahrt werden. Je gelber die Farbe des Körpers ist, um so reiner ist er; eine blasse Farbe zeigt, dass er schon eine theilweise Zersetzung erlitten hat.

Man erhält denselben gelben Körper, wenn Phosphorwasserstoffgas durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid in starken Alkohol geleitet wird.

Vor dem Löthrohr plötzlich erhitzt, zeigt diese Verbindung im ersten Augenblicke eine grüne Phosphorflamme, wie viele andere phosphorhaltige Körper.

Wird der gelbe Körper mit verdünnter Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt, so entweichen pomeranzengelbe Dämpfe von salpetrichter Säure, und die ganze Verbindung verwandelt sich in Quecksilberchlorür. Die davon getrennte Flüssigkeit enthält Phosphorsäure, und so wenig Chlor und Quecksilber, als eine verdünnte Salpetersäure vom Quecksilberchlorür aufzulösen vermag.

Wird die Verbindung mit Wasser behandelt, so wird sie, wie ich schon oben angeführt habe, zersetzt; sie wird grau von metallischem Quecksilber. Am besten indessen kann man die Zersetzung vermittelst Wassers beobachten, wenn man den Körper in einer kleinen Flasche mit kochendem Wasser übergießt, dieselbe darauf luftdicht verschließt, und sie längere Zeit an einem ziemlich warmen Orte stehen lässt. Nach einigen Stunden hat sich der Körper in reines metallisches Quecksilber verwandelt, und das Wasser enthält freie Chlorwasserstoff-

stoffsaure und phosphorische Säure, aber keine Spur von gelöstem Quecksilber.

Wird die Verbindung mit einer concentrirten Auflösung von reinem Kali behandelt, so wird sie sogleich schwarz, und erhitzt man das Ganze, so besteht endlich der Niederschlag nur aus reducirtem metallischen Quecksilber. Die Auflösung enthält Chlorkalium und phosphorisches Kali.

Wird die gelbe Verbindung in einer kleinen Retorte erhitzt, so wird sie gänzlich zersetzt. Es entwickelt sich eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffgas, es entweicht reines metallisches Quecksilber, und es bleibt nach dem Glühen eine geringe Menge von Phosphorsäure in nicht geschmolzenem Zustande in der Retorte zurück.

Das entstandene Chlorwasserstoffgas ist nicht vollständig rein, es enthält oft sehr geringe Mengen von Wasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas, und je nach der langameren oder plötzlicheren Erhitzung sublimirt eine kleinere oder grössere Spur von Phosphor, welche indessen oft gar nicht bemerkt wird. Auch Spuren von Wasser zeigen sich bisweilen, doch nur danu, wenn der Körper nicht gut getrocknet worden ist.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich die ganze Zusammensetzung der Verbindung. Durch die Behandlung mit Salpetersäure geht nämlich hervor, dass in ihr Chlor und Quecksilber in demselben Verhältnis enthalten sind, wie im Quecksilberchlorid; aus den andern Versuchen, dass Chlor, Phosphor, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Körper verbunden sind, wie im flüssigen Chlorphosphor (PCl_3) und im Wasser, und dass vom letzteren so viel vorhanden ist, um denselben in Chlorwasserstoffgas und in phosphorische Säure zu verwandeln (wozu auf 1 Atom PCl_3 bekanntlich 3 Atome Wasser nothwendig sind). Beim Erhitzen verwandelt sich die entstandene phosphorische Säure bei Mangel an Wasser in ungeschmolzene

Phosphorsäure, wobei sich kleine Mengen von Phosphor, Phosphorwasserstoff- und Wasserstoffgas entwickeln.

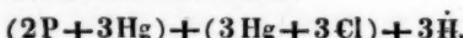
Hieraus ergiebt sich, dass der gelbe Körper eine Verbindung ist:

1) von einem Phosphorquecksilber, das dem Phosphorwasserstoffgase analog zusammengesetzt ist, das heisst, welches auf 2 Atome Phosphor 3 Atome Quecksilber enthält;

2) von Quecksilberchlorid, das in solcher Menge darin enthalten seyn muss, dass der Quecksilbergehalt desselben dem des Phosphorquecksilbers gleich ist;

3) von Wasser, und zwar 3 Atome auf 1 Atom des Phosphorquecksilbers.

Die Zusammensetzung würde sich also durch folgende Formel ausdrücken lassen:



Ich habe mich nicht begnügt, aus den angeführten Versuchen die Zusammensetzung des gelben Körpers herzuleiten, sondern habe eine Reihe von quantitativen analytischen Untersuchungen angestellt, um jene gefundene Zusammensetzung zu bestätigen.

5,208 Grm. des Körpers wurden mit verdünnter Salpetersäure bei gelinder Erwärmung behandelt. Das erhaltene Quecksilberchlorür, auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, wog getrocknet 4,519 Grm. Es wurde durch Zinncchlorür auf die bekannte Weise in metallisches Quecksilber verwandelt, und die erhaltene Menge desselben stimmte mit der sehr gut überein, welche der Rechnung nach darin enthalten seyn sollte. In der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit gab salpetersaure Silberoxydauflösung einen Niederschlag von 0,171 Grm. Chlorsilber. Die in dieser Auflösung enthaltene geringe Menge von Chlor röhrt von einer geringen Menge von aufgelöstem Quecksilberchlorid her, das durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Quecksilberchlorür entstanden war. 0,171 Grm. Chlorsilber entsprechen indes-

sen 0,282 Grm. Quecksilberchlorür, so dass die ganze Menge desselben, die aus 5,208 Grm. der Verbindung erhalten werden kann, 4,801 Grm. beträgt. Aus der vom Chlorsilber getrennten Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilberoxyd und das überschüssig zugesetzte Silberoxyd entfernt, die Flüssigkeit darauf mit 2,330 Grm. Bleioxyd versetzt, eingedampft, und die abgedampfte Masse stark geglüht. Sie wog 2,809 Grm., in welcher daher 0,479 Grm. Phosphorsäure enthalten waren. -- Dieser Versuch gab daher 92,19 Procent Quecksilberchlorür, oder 78,47 Proc. Quecksilber und 13,72 Proc. Chlor, so wie 4,04 Proc. Phosphor.

Bei einer zweiten Analyse, die auf gleiche Weise angestellt wurde, erhielt ich aus 2,502 Grm. der Verbindung 2,274 Grm. Quecksilberchlorür, und aus der davon getrennten Flüssigkeit 0,021 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,035 Grm. Quecksilberchlorür, so dass die ganze Menge desselben 2,309 Grm. ausmacht. Dies beträgt 92,29 Proc. Quecksilberchlorür, oder 78,56 Proc. Quecksilber und 13,73 Proc. Chlor.

2,914 Grm. des Körpers wurden in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen, die entweichenden Gasarten in Ammoniakflüssigkeit geleitet, damit nichts vom Chlorwasserstoffgase verloren geben konnte, und das destillierte Quecksilber gesammelt. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Salpetersäure übersättigt, und mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber gefällt. Ich erhielt 2,261 Grm. Quecksilber und 1,625 Grm. Chlorsilber, oder 77,59 Proc. Quecksilber und 13,76 Proc. Chlor.

In einem anderen Versuche, der ganz auf dieselbe Weise ausgeführt wurde, erhielt ich aus 2,1865 Grm. der Verbindung 1,670 Grm. Quecksilber und 1,188 Grm. Chlorsilber, oder 76,38 Proc. Quecksilber und 13,40 Proc. Chlor.

Es kann nicht auffallend seyn, dass in den beiden

letzten Versuchen der Quecksilbergehalt ein wenig geringer ist, als in den ersten, wenn man bedenkt, dass die Bestimmung des Quecksilbers im metallischen Zustande immer mit etwas Verlust verknüpft ist¹⁾). Der Chlorgehalt ist indessen bei allen vier Analysen sehr übereinstimmend.

Der prozentische Chlorgehalt der vier Versuche beträgt 13,72; 13,73; 13,76 und 13,40; das Mittel davon ist 13,65 Procent.

Das Mittel aus den Procenten des erhaltenen Quecksilbers der vier Versuche zu nehmen, ist aus dem Grunde nicht ratsam, weil dasselbe in den letzten beiden Versuchen nicht so genau erhalten werden kann, wie in den ersten, bei welchen es als Quecksilberchlorür erhalten wurde. Nach diesen beträgt es 78,47 und 78,56 Proc.

Der Phosphorgehalt beträgt nach einem Versuche 4,04 Procent.

Berechnet man die Zusammensetzung der Verbindung nach der Formel PHg³ + 3HgCl³ + 3H, so erhält man:

Phosphor	4,06
Chlor	13,76
Quecksilber	78,68
Wasser	3,50
	<hr/>
	100,00, oder

- 1) Um so auffallender war es mir, dass ich bei der Bestimmung des Quecksilbers, als ich sie auf die Weise bewerkstelligte, dass ich die gelbe Verbindung mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurer Kalkerde mengte, und dann der Destillation unterwarf, einen etwas grösseren Gehalt an Quecksilber erhielt. Als ich 1,510 Grm. der Verbindung mit trocknem kohlensauren Natron mengte, das Gemisch befeuchtete und dann erhitze, erhielt ich 1,211 Grm. metallisches Quecksilber oder 80,20 Procent; und bei einem zweiten ähnlichen Versuche, als ich 3,472 Grm. des Körpers mit einer Mengung von kohlensaurer und gebrannter Kalkerde erhielt, bekam ich 2,776 Grm. Quecksilber oder 79,95 Procent. Ich habe keine Versuche über die Ursache dieses Gewichtsüberschusses angestellt.

Phosphorquecksilber	43,40
Quecksilberchlorid	53,10
Wasser	3,50
	100,00

was sehr gut mit den durch die Analysen erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Es ist klar, dass man die Verbindung auch als aus metallischem Quecksilber, flüssigem Phosphorchlorür (PCl_3) und Wasser bestehend sich denken kann ($6\text{Hg} + \text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$).

Mengt man den gelben Körper mit Wasser, und leitet durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der eine Menge von Schwefelquecksilber, metallischem Quecksilber und etwas unzersetztem Phosphorquecksilber ist; die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit, vorsichtig abgedampft, hinterlässt phosphorige Säure. Wird der schwarze Niederschlag durch die Löthrohrflamme plötzlich erhitzt, so zeigt er bei der ersten Einwirkung eine grüne Phosphorflamme; in einem kleinen Körbchen der Hitze ausgesetzt, giebt er ein Sublimat von Schwefelquecksilber und metallischem Quecksilber, und es zeigt sich eine Spur von Phosphor. Die phosphorige Säure in der Flüssigkeit hatte sich durch Einwirkung des Wassers gebildet, aber der Körper war vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases durch kaltes Wasser nicht vollständig zerstellt worden, deshalb enthielt der Niederschlag noch Phosphorquecksilber. Da ich glaubte, dass derselbe aus einer Verbindung von Phosphor- und Schwefelquecksilber nach einem bestimmten Verhältnis bestehen könnte, so habe ich im Anfange dieser Untersuchungen denselben analysirt, und gefunden, dass die Menge des Schwefels zu der des Quecksilbers sich in demselben verhält, wie das Quecksilbersulfür (wie dies aus der Zusammensetzung der Verbindung hervorgeht), und dass die kleine Menge des Phosphors in keinem bestimmten Verhältnis

zu der steht, welche die gelbe Verbindung im unzersetzten Zustande enthält. (Ich erhielt 1,79 Proc. Phosphor.) — Uebrigens kann man in dem schwarzen Niederschlage schon durch die Lupe Kugeln metallischen Quecksilbers sehr leicht bemerken.

Wenn man das Verhalten des Phosphorwasserstoffs und des Schwefelwasserstoffs mit dem des Ammoniaks gegen eine Auflösung von Quecksilberchlorid vergleicht, so kann man eine gewisse Analogie nicht verkennen. Nach den neueren Untersuchungen von Robert Kane¹⁾ besteht der Niederschlag, der durch Ammoniak in der Quecksilberchloridauflösung entsteht, aus unzersetztem Quecksilberchlorid, verbunden mit Quecksilberamid, das durch Ausscheidung von Chlorwasserstoff aus dem Chlor des Quecksilberchlorids und einem Drittel des Wasserstoffs aus dem Ammoniak entstanden ist. Nun haben die Schwefelmetalle und Phosphormetalle, die durch Schwefelwasserstoff- und Phosphorwasserstoffgas in Metalloxyd- oder -chloridauflösungen hervorgebracht werden, durch ihre Entstehung, in sofern Aehnlichkeit mit den Amiden, als diese bei allen durch Ausscheidung von Wasser oder Chlorwasserstoff bedingt wird. Es findet nur darin ein Unterschied statt, daß bei der Entstehung der Schwefel- und Phosphormetalle aller Wasserstoff aus dem Schwefel- und Phosphorwasserstoff ausgeschieden wird, während bei der Entstehung des Amids nur ein Drittel vom Wasserstoff des Ammoniaks dazu verwandt wird.

Bei der Einwirkung von einem Doppelatom Phosphorwasserstoffs, $P+3H$, auf 6 Atome von Quecksilberchlorid, $6HgCl$, entsteht die Verbindung $3HgCl+PHg^3+3H$, und es werden drei Atome Chlorwasserstoff, $3ClH$, ausgeschieden.

Bei der Einwirkung von 2 Atomen Schwefelwasserstoffgas, $2SH$, auf 3 Atome Quecksilberchlorid, $3HgCl$,

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XVIII S. 150.

bildet sich die Verbindung $HgCl + 2HgS$ durch Ausscheidung von 2 Atomen Chlorwasserstoff, $2ClH$.

Durch die Zersetzung von 1 Doppelatom Ammoniak, NH^3 , und 2 Atomen Quecksilberchlorid, $2HgCl$, wird die Verbindung, $HgCl + HgNH^2$, durch Entstehung von 1 Atom Chlorwasserstoff, ClH , hervorgebracht.

Diese Analogie erstreckt sich wahrscheinlich auch auf die Niederschläge, welche in Quecksilberoxydauflösungen durch Phosphor- und Schwefelwasserstoff, so wie durch Ammoniak erzeugt werden; es fehlen uns indessen neuere Untersuchungen über letztere, ob in diesen Quecksilberamid enthalten ist.

Wird Phosphorwasserstoffgas durch eine *Quecksilberbromidauflösung* geleitet, so erhält man, wie in der Chloridauflösung, einen gelben Niederschlag, nur erscheint die Farbe desselben etwas brauner, als die der Fällung in letzterer Auflösung. Durch sehr langes Stehen unter Wasser wird er schwarz und verwandelt sich in metallisches Quecksilber. Unstreitig hat er eine ganz analoge Zusammensetzung, wie der Niederschlag in der Quecksilberchloridauflösung.

Phosphorwasserstoffgas und schwefelsaure Quecksilberoxydauflösung.

Die Quecksilberoxydauflösung wurde verdünnt und mit so viel freier verdünnter Schwefelsäure versetzt angewandt, daß durch die Verdünnung mit Wasser kein gelbes basisches Salz sich ausscheiden konnte. Die ersten Blasen des Gases brachten darin einen Niederschlag hervor, der gelb war, aber nach sehr kurzer Zeit wurde derselbe rein weiß, und das später durch die Auflösung geleitete Gas brachte in dieser nur eine weiße, schwere, sich leicht absondernde Fällung hervor. Sie wurde schnell mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Löschpapier geprefst und über Schwefelsäure im luftleeren Raume ge-

trocknet. Durch's Trocknen wurde die Verbindung gelb; die Farbe blieb, ungeachtet sehr langen Liegens im luftleeren Raume, lichter, als die des Niederschlages aus der Chloridauflösung. Wurde die durch's Trocknen gelb gewordene Verbindung der Luft ausgesetzt, so wurde sie durch Aufnahme von Wasser wiederum weiss, und nahm in dem Maafse, wie sie weiss wurde, auch an Gewicht zu.

Wird die Verbindung in einer kleinen Retorte erhitzt, so wird durch die erste Einwirkung der Hitze ein geringes unbedeutendes Prasseln bewirkt, dann entwickelt sich viel schweflichtsaures Gas, es sublimirt metallisches Quecksilber, und es bleibt geschmolzene Phosphorsäure, und zwar, wenn die Retorte bis zum anfangenden Glühen erhitzt wurde, von der Modification, deren Auflösung aus Silberoxydauflösung ein weisses Salz fällt (*Phosphorsäure nach Berzelius), gemengt mit Schwefelsäure zurück, wenn diese nicht vollständig verjagt worden war.

Wird der Körper mit Königswasser erhitzt, so wird er vollständig von demselben aufgelöst. Die erhaltene Flüssigkeit enthält viel Schwefelsäure.

0,873 Grm. der Verbindung, in Königswasser aufgelöst, gaben durch eine Auflösung von Chlorbaryum 0,335 Grm. schwefelsaure Baryerde, was 13,19 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung entspricht.

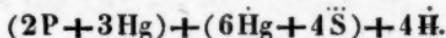
1,079 Grm. wurden mit 4,536 Grm. Bleioxyd mit Salpetersäure behandelt, das Ganze vorsichtig abgedampft und geglüht. Die geglühte Masse wog 4,735 Grm. Die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure und Schwefelsäure betrug also 0,199 Grm., oder 18,44 Proc. Zieht man hiervon 13,19 Proc. Schwefelsäure ab, so bleiben 5,25 Phosphorsäure oder 2,308 Proc. Phosphor.

1,018 Grm. des Körpers wurden mit Wasser gemengt, und durch diess Gemenge vorsichtig ein Strom von Chlorgas geleitet, bis alles aufgelöst worden war.

Die Auflösung wurde so lange an einem sehr mäfsig erwärmt Orte hingestellt, bis sie nicht mehr nach freiem Chlor roch, darauf mit Kaliauflösung beinahe, aber nicht völlig gesättigt, und sodann mit einer Auflösung von ameisensaurem Natron versetzt. Das Ganze wurde mehrere Tage hindurch einer Temperatur von ungefähr 60° bis 70° C. ausgesetzt; es schied sich hierdurch Quecksilberchlorür aus, das, auf einem gewogenen Filtrum abgesondert, 0,912 Grm. wog, was 76,25 Proc. Quecksilber in der Verbindung entspricht.

Wenn man annimmt, dass die erhaltene Menge des Phosphors als Phosphorquecksilber ($2P + 3Hg$) in der Verbindung enthalten sey, so verhält sich die Menge des mit dem Phosphor vorhandenen Quecksilbers zu der übrigen Menge desselben wie 1 : 2. Zwei Drittel des Quecksilbers sind also als Oxyd mit der Schwefelsäure verbunden, aber nicht zu einem neutralen, sondern zu einem basischen Salze, in welchem sich der Sauerstoff der Säure zu dem des Quecksilberoxyds wie 2 : 1 verhält. Dieses basische schwefelsaure Quecksilberoxyd scheint in isolirter Form nicht dargestellt werden zu können; bekanntlich ist das Verhältnis des Sauerstoffs des Oxyds zur Säure in dem gelben basischen Salze (Turpethum mineral) wie 1 : 1. Die Verbindung enthält ferner Wasser, denn die beim Glühen desselben in einer Retorte erhaltene Phosphorsäure war geschmolzen und wasserhaltig, und es scheint, dass die Schwefelsäure als Schwefelsäurehydrat ($S\ddot{H}$) darin enthalten sey.

Die chemische Zusammensetzung würde sich also durch folgende Formel ausdrücken lassen:



Die berechnete Zusammensetzung im Hundert wäre dann:

Phosphor	2,64
Quecksilber	76,77
Sauerstoff im Quecksilberoxyde	4,04
Schwefelsäure	13,52
Wasser	3,03
	<hr/>
	100,00

oder:

Phosphorquecksilber	31,56
Zwei Drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd	65,41
Wasser	3,03
	<hr/>
	100,00.

Das Resultat der Analyse stimmt sehr gut mit dieser berechneten Zusammensetzung.

Es scheint mir bemerkenswerth, dass diese basische Verbindung aus einer sauren Auflösung gefällt wurde.

Phosphorwasserstoffgas und salpetersaure Quecksilberoxydauflösung.

Die Auflösung war mit etwas Salpetersäure versetzt worden, um die Erzeugung des basischen Salzes zu verhindern, und wurde sehr verdünnt angewandt. Auch in dieser Auflösung brachten die ersten Blasen des Phosphorwasserstoffgases einen gelblichen Niederschlag hervor, aber durch mehr hinzutretendes Gas wurde er weiss, sonderte sich gut von der Flüssigkeit ab, und ließ sich gut filtriren. Er wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, wodurch er gelb wurde. An der Luft zog er indessen wieder Feuchtigkeit an und wurde weiss.

Dieser Körper gehört zu den heftig detonirenden Verbindungen. Wird eine kleine Menge davon, ungefähr von dem Volum einer kleinen Erbse, in einem offenen Gefäße mäsig erhitzt, so explodirt er mit einem

Knall, wie der eines Pistolenschusses, weshalb es gefährlich ist, mit diesem Körper Untersuchungen anzustellen. Wie bei allen sehr heftig detonirenden Substanzen wurden auch bei der Explosion dieses Körpers nur die nächsten Umgebungen zertrümmert.

Auch durch den Stoß explodirt diese Verbindung, doch lange nicht so heftig, wie durch Erhitzung. Als ich den Körper durch trocknes Chlorgas in der Kälte zersetzen wollte, fand ebenfalls eine heftige Explosion statt, und der Apparat wurde zertrümmert. Ich lasse es unentschieden, ob die Explosion eine Folge der Erwärmung war, die bei der Zersetzung stattfand. Das Gas strömt äußerst langsam zu der Verbindung, und die Explosion fand fast unmittelbar statt, als der Apparat zusammengesetzt war.

Mengt man indessen die Verbindung mit Wasser, so kann man ohne die mindeste Gefahr einen Strom von Chlorgas durch das Gemenge leiten. Die Verbindung wird vollständig zersetzt und ganz in dem Wasser aufgelöst.

1,113 Grm. auf diese Weise durch Chlorgas in Wasser aufgelöst und die Auflösung mit phosphorichter Säure behandelt, gaben 0,878 Grm. metallisches Quecksilber oder 78,89 Prozent.

Da es indessen schwer ist, bei der Fällung des Quecksilbers als metallisches Quecksilber einen kleinen Verlust zu vermeiden, so wurden 2,588 Grm. durch Chlorgas auf dieselbe Weise im Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Kaliauflösung beinahe, aber nicht vollständig neutralisiert und mit ameisensaurem Natron versetzt. Das sich ausscheidende Quecksilberchlorür wurde nach mehreren Tagen filtrirt; es wog 2,423 Grm., und entsprach 79,69 Prozent Quecksilber.

1,896 Grm. der Verbindung wurden nebst 2,647 Grm. Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure übergossen, digerirt, endlich das Ganze abgedampft und geglüht. Die

geglühte Masse wog 2,774 Grm. Sie enthielt also 0,127 Grm. Phosphorsäure, die 2,95 Prozent Phosphor entsprechen.

Nehmen wir in dieser Verbindung den Phosphor mit Quecksilber als Phosphorquecksilber ($2P + 3Hg$) verbunden an, so verhält sich die Quecksilbermenge desselben zu der des Oxyds, welches mit der Salpetersäure verbunden ist, wie in der schwefelsauren Verbindung, wie 1 : 2. Das Quecksilberoxyd bildet mit der Salpetersäure kein neutrales, sondern ein basisches Salz. Wasser ist in der Verbindung nicht enthalten.

Berechnet man die Zusammensetzung nach der Formel: $(2P + 3Hg) + (6Hg + 3N)$, so erhält man im Hundert:

Phosphor	2,72
Quecksilber	79,03
Sauerstoff im Quecksilberoxyde	4,16
Salpetersäure	14,09
	<hr/>
	100,00

oder:

Phosphorquecksilber	29,06
Halb salpetersaures Quecksilberoxyd	70,94
	<hr/>
	100,00

Das Resultat stimmt mit den gefundenen Resultaten der Analysen, besonders auch, wenn man das Mittel aus dem bei zwei Versuchen erhaltenen Quecksilbergehalt nimmt. — Auch in diesem Falle ist eine basische Verbindung durch Phosphorwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung gefällt worden.

Wie in allen Verbindungen, von denen in dieser Abhandlung geredet wurde, so sind auch in dieser die näheren Bestandtheile nur lose an einander gebunden; und dieser Umstand, so wie auch wohl der, dass diese Verbindung wasserfrei ist, sind wohl die Ursache des

heftigen Verpuffens bei nur etwas erhöhter Temperatur. Es wirkt dann gleichsam plötzlich trockne Salpetersäure auf Phosphor, und auch der Sauerstoffgehalt des Oxyds trägt zur plötzlichen Oxydation des Phosphors mit bei. Unerwartet indessen war mir die explodirende Eigenschaft dieser Verbindung in sofern, als die analoge Verbindung aus Schwefelquecksilber und salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche entsteht, wenn Schwefelwasserstoffgas mit einem Uebermaasse von salpetersaurer Quecksilberoxydauflösung behandelt wird¹⁾, bei erhöhter Temperatur nicht im mindesten explodirt.

Phosphorwasserstoffgas und salpetersaure Quecksilberoxydauflösung.

Man erhält in dieser Auflösung durch Phosphorwasserstoffgas sogleich einen tief schwarzen Niederschlag. Ich habe denselben nicht analysirt, nicht weil die Analyse besondere Schwierigkeiten darbietet, sondern weil er, wie so viele, Quecksilberoxydul enthaltene Niederschläge, sich so äußerst leicht in Oxyd und Metall zersetzt. Es ist dies in einem hohen Grade bei diesem Niederschlage der Fall. Er wurde so schnell wie möglich mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet, aber in dem auf diese Weise behandelten Körper bildeten sich beim Trocknen große Quecksilberkugeln, während diese in dem frisch bereiteten Körper nicht wahrzunehmen waren.

Erhitzt verprasselte dieser Körper mit Geräusch, aber ohne gefährliche Explosion; er hinterliess nach dem Glühen geschmolzene Phosphorsäure. Vor dem Löthrohre plötzlich erhitzt, zeigte er eine grünliche Phosphorflamme. Unstreitig besteht er aus Phosphorquecksilber, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Wasser; aber ich lasse es unentschieden, in welchem Verhältnisse die Salpetersäure mit dem Quecksilberoxydul verbunden sey.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XIII S. 67.

XI. Ueber die Bereitung des Eupion; von H. Hefz in St. Petersburg.

(Aus den *Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Petersbourg, Série VI T. IV*, von dem Verfasser für diese Annalen besonders bearbeitet.)

Ich hatte schon vor einiger Zeit versucht, Eupion darzustellen. Bei dessen Bereitung stiefs ich auf einige Gegenstände, welche ich in einer besonderen Abhandlung, Bd. XXXVIII S. 378 dieser Annalen, mitgetheilt habe. — Einige Momente aus jener Abhandlung muss ich hier kurz wiederholen, um das Nachfolgende ohne Nachschlagen verständlich zu machen. — Dadurch, dass ich Hanföl in einem stark erhitzen eisernen Rohre zersetzte, verschaffte ich mir Oeltheer. Es bildete sich dabei Aldehyd. — Durch wiederholte Destillationen des Aethers, waschen mit Wasser, und dann mit Kalilauge, verschaffte ich mir eine sehr flüchtige Flüssigkeit, wovon ein Theil vor +45° in vollem Sieden übergegangen war. Dieser Theil war so flüchtig, dass er durch die Wärme der Hand zum Sieden gebracht werden konnte. Es war ein Kohlenwasserstoff, der beide Elemente im Verhältniss von CH² enthielt (a. a. O. S. 390). Der übrige Theil der Flüssigkeit, welcher zwischen +45° und 75° erhalten war, hatte auch die Zusammensetzung CH² (S. 388). Diese Flüssigkeiten konnten aber nicht als reine angesehen werden, da sie keinen beständigen Kochpunkt zeigten. Sie verhielten sich also in dieser Beziehung ganz wie Naphtha, welches Kohlenstoff und Wasserstoff ganz in demselben Verhältniss enthält. Diese Flüssigkeiten konnte ich unmöglich für Eupion ausgeben, da sie nicht alle die Eigenschaften besaßen, welche der Entdecker dieses Stoffes ihm beilegt. In einem anderen Betracht muss es doch

auffallen, dass man neben diesen Flüssigkeiten, die so leicht zu erhalten sind, sich Eupion vorfinden sollte, von ihnen verschieden, und doch von mir bei sorgfältiger Arbeit übersehen worden sey.

Die Verschiedenheit der von mir erhaltenen Resultate von denen des Hrn. Dr. Reichenbach konnten, schien es mir, in folgenden Umständen ihren Grund haben: 1) In der Verschiedenheit des angewandten Oels. 2) In einer verschiedenen Temperatur. 3) In einer verschiedenen Behandlung des Theers.

Der erste Punkt scheint in der That wesentlich. Hr. Reichenbach bediente sich des Rapsöles, das von *Brassica napus* herkommt, einer Pflanze, die zu der Familie der *Cruciferen* gehört. Ich aber hatte Hansöl genommen; es rührte also aus der Familie der *Urticeen* her. In beiden Fällen konnten also wohl verschiedene Resultate durch dieselbe Behandlung denkbar seyn. Um mir darüber Licht zu verschaffen, zersetzte ich, wie ich es in der ersten Abhandlung angegeben habe, Hansöl; dann aber auf dieselbe Weise Olivenöl, und endlich auf dieselbe Weise das Oel der *Brassica campestris*. In allen drei Fällen erhielt ich Producte, die ich nur durch die Etiquetten an den Flaschen, aber auf keine andere Weise zu unterscheiden vermochte. Nach diesen Versuchen fand ich es ganz überflüssig, Rapsöl, welches hier im Handel sich nicht vorfindet, mir mit schweren Kosten kommen zu lassen.

Die Temperatur konnte nun in der That als ein sehr wesentlicher Umstand betrachtet werden, denn die organischen Stoffe zerfallen bei einer gewissen Temperatur in Producte, die bei einer stärkeren Hitze wieder zersetzt werden. Diese Zersetzung kann sich wiederholen, und so kann man sich leicht vorstellen, dass man bei einer gewissen Temperatur aus vielen und verschiedenen Stoffen gleiche Producte erhalten kann. Diese sind es wohl, welche man unter dem Ausdrucke *Allgemeine Pro-*

ducte der trocknen Destillation verstehen muß, wenn dieser Ausdruck überhaupt verständlich seyn soll. — Es ist dann offenbar, daß man diese allgemeinen Producte als unabhängig von der Natur des Stoffes, aus dem sie herrühren, seyn läßt, und es erklärt sich ihre Bildung beinahe nur aus einer in diesem Verhältniß vorwaltenden Affinität ihrer Elemente bei höherer Temperatur. Dies scheint mir einigermassen auf die Bildung aller Verbindungen, welche Wasserstoff und Kohlenstoff im Verhältniß von CH^2 enthalten, anwendbar, welche eben so durch vorwaltende Verwandtschaft gebildet zu seyn scheint, wie die am häufigsten vorkommende Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff.

Dem sey aber wie ihm wolle, so weiß man in Beziehung auf die Temperatur, daß Hr. Reichenbach das Oel schnell bei möglichst starker Hitze destillirte, und daß sich während des ganzen Verlaufs brennbare Gase entwickelten. Dies gab also einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt.

Da ich aber bei der andern Arbeit gefunden hatte, daß eine zu hohe Temperatur eine Flüssigkeit lieferte, die bei gleicher Zusammensetzung sich mit Schwefelsäure stärker erwärmt, als wenn sie bei einer niedrigeren Temperatur erhalten worden war, und es eben eine der wichtigsten Eigenschaften des Eupions ist, sich passiv gegen Schwefelsäure zu verhalten, so mußte ich zugleich streben bei einer möglichst gleichen und niedrigen Temperatur zu arbeiten, was in Retorten mit Oel gar nicht möglich ist, weil der Kochpunkt der Flüssigkeit beständig steigt, worüber man sich nur täuschen kann, wenn man ohne Thermometer arbeitet. — Ich mußte also den Flittenlauf, wie ich ihn zuerst gebrauchte, verwerfen, weil er leicht zu stark geheizt wird, und die Arbeit damit zu langsam geht. — Um also in der Masse der behandelnden Producte nicht zu sehr nachzustehen, ließ ich einen Cylinder von Eisen gießen. Er misst $3\frac{1}{2}$ Fuß Länge und

und 4 Zoll im innern Durchmesser. Beide Enden sind mit Deckeln fest zugemacht, die in ihrer Mitte eine gerade Röhre oder Tubulatur haben, die also, wenn der Cylinder horizontal eingemauert ist, in der Axe desselben zu liegen kommen. — Dadurch ist nun bezweckt, dass, während durch das eine Ende beständig Oel zufliest, es aus dem andern Ende nicht eher herausfliessen kann, als bis es die Hälfte des Cylinders angefüllt hat. Man sieht gleich ein, dass dadurch beträchtliche Ungleichheiten der Temperatur bei einiger Vorsicht zu vermeiden waren, da sie leicht durch den Zufluss des frischen Oels zu reguliren war, abgesehen von der gleichmässigen Erhitzung. Bei dieser Einrichtung entbanden sich aus dem einen Ende des Cylinders dampfförmige, erzeugte Gase, und es floss zugleich ein Theil des im Cylinder befindlichen Oeles ab. Erhitzte man den Cylinder zu wenig, so dass noch keine oder eine nur kaum bemerkbare Entwicklung von brennbaren Gasarten stattfand, so bekam man stets eine Flüssigkeit, die noch vollkommen den Geruch des frischen Oeles erkennen liess, und fast nicht nach Lampensäure roch; sobald die Gase aber hinreichend sich entwickelten, um im letzten Rohre zu brennen, so war das Oel wenigstens theilweise zersetzt.

Auf die Tubulatur, welche dem Gase und dem Oel zum Ausgange dienen, war ein Kupferrohr geschmiedet, welches folgende Einrichtung hatte. Es stand vertical, hatte $1\frac{1}{2}$ Zoll inneren Durchmesser, communicirte unten mit einem Kühlfaß, konnte am oberen Ende durch eine Schraube verschlossen werden, und griff durch einen Seitenarm auf die Tubulatur des Cylinders. Durch die obere Schraube konnte man also einen Thermometer bis gerade vor die Mündung bringen, aus der alle erhitzten Producte aus dem Cylinder entweichen. Die Temperatur wurde durch die Dilatation der Luft bestimmt, indem man ein Luftthermometer zuschmolz, als der Apparat in vollem Gange sich befand, worauf dann auch das Fener

gleich weggenommen oder doch bedeutend verminder wurde. Das Thermometer, unter Wasser geöffnet, nahm 1,72 Grm. Wasser auf. Seine ganze Capacität fasste aber 3,61 Wasser, woraus sich eine Temperatur von 243° C. ergiebt. — Mit der beschriebenen Einrichtung verband ich zwei Kühlässer, das erste ward mit Wasser umgeben, welches man sich von 50 bis 70° erhitzen lassen muss, um sicher zu seyn, daß das Kühlässer nicht verletzt wird. Die aus demselben fließenden Producte wurden in einem tubulirten Behälter aufgesammelt. Dieser stand mit einem zweiten, stark mit Eis belegten Kühlässer in Verbindung, durch welches nur noch die Gase und die flüchtigen Dämpfe strichen. Wenn der Apparat nun im Gange war, so zersetzte er leicht 12 Pfund Oel in der Stunde. Ich zersetze zu dieser Probe 160 Pud. — Die weitere Behandlung war nun folgende. — Der erhaltene Oeltheer wurde für sich aus einer kupfernen Blase bis 200° C. abgezogen. Das erhaltene Destillat, sorgfältig mit Wasser gewaschen, bis sein Geruch erträglich wurde, dann aus Glasretorten, bis der Kochpunkt 140° wurde, abgezogen. Ich erhielt 160 Unzen Destillat, also eine Unze pro Pfund. Die 160 Unzen Destillat gaben 30 Unzen Flüssigkeit, welche bis 90° übergingen, und 24 Unzen Flüssigkeit, welche von 90° bis 140° überdestillirte. Die Flüssigkeiten wurden nun mit Kalilauge geschüttelt. So weit war das Verfahren ganz so wie ich es in meiner oben angeführten Abhandlung angegeben hatte. Auch waren die Producte ganz vollkommen dieselben, wie die zum ersten Mal erhaltenen. Hr. Reichenbach behandelt aber die Flüssigkeit mit Schwefelsäure. Dies lag also auch mir ob.

Ich machte also erst eine Probe mit einer Flüssigkeit, die ich früher erhalten hatte, um das Quantum, daß sich jetzt in der Arbeit befand, nicht zu vermindern, und doch die zweckmäßigste Art der Behandlung zu ermitteln. Da fand ich, daß wenn ich die Schwefelsäure mit



dem salinischen Atom-Wasser verbunden, also $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$ gebrauchte, ihre Einwirkung bedeutend weniger heftig wurde. Ich mischte also meine Flüssigkeit mit $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$, ließ sie gehörig abstehen und destillirte sie dann über eine neue Portion $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$ ab. Die so erhaltene Flüssigkeit war farblos und konnte nun mit $\text{H}^2\ddot{\text{S}}$ zusammengebracht werden, ohne sich im mindesten zu färben. Erst nach 24 Stunden fing sie an von der Oberfläche der Säure aus eine blaue Farbe zu entwickeln. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit erst violett, dann bräunlich. Sie wurde nun mit Säure von 1,85 spec. Gew. (HS) zusammengebracht, wobei sie abgekühlt werden musste. — Ungeachtet nun die Abkühlung sorgfältig geschah, und die Flüssigkeit noch vorher mit einer schwächeren Säure behandelt worden war, so roch doch die Mischung stark nach schweflicher Säure. Die Mischung wurde nun destillirt und die flüchtigen Anteile für sich besonders aufgehoben. Da aber gefunden wurde, dass auch diese Anteile sich mit starker Schwefelsäure bräunten, so wurden sie abermals mit dieser Säure destillirt. Was vor $+45^\circ$ überging, wurde ebenfalls besonders für sich aufgesammelt, und betrug nur 2 Unzen. — Dies war die ganze Ausbeute! Die erhaltenen Flüssigkeiten sind höchst dünnflüssig, verfliegen auf der Hand augenblicklich, riechen wie Naphtha, welche mit Schwefelsäure gereinigt worden ist, und widerstehen nun ganz der Einwirkung der Säure. Bei der Analyse erhielt ich von der zweiten Flüssigkeit;

$$\text{I. } \ddot{\text{C}} \ 0,493 = \text{C} \ 0,13631$$

$$\text{H} \ 0,240 = \text{H} \ 0,02666$$

$$0,16297.$$

oder in 100 Theilen:

100

C=83,63

H=16,35

99,98.

II. 0,325 gab C=0,98 und H=0,479

III. 0,531 gab C=1,6 und H=0,772.

Dies giebt in 100 Theilen:

	II.	III.
C	83,37	83,31
H	16,37	16,15
	<u>99,74</u>	<u>99,46.</u>

Die flüchtigsten Antheile, welche vor +45° übergingen, gaben:

IV. 0,7 Grm. C=2,0 und H 0,987

V. 0,473 - C=1,378 und H 0,677

oder in 100 Theilen:

	IV.	V.
C	79,00	80,55
H	15,66	15,96
O	5,34	3,55
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Das Verhältniss des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in 100 Theilen laut:

	IV.	V.
	83,46	83,51
	16,54	16,48
	<u>100,00</u>	<u>99,99.</u>

Um der Wahrheit ganz getreu zu seyn, habe ich zu der oben angeführten Analyse folgende Bemerkung hinzuzufügen: — Ich habe früher angeführt, dass ich meine Analyse ganz nach Hrn. Mitscherlich's Methode ausföhre. Sobald aber die zu untersuchenden Flüs-

sigkeiten so flüchtig sind, dass man die Glaskugel offen in die Röhre einführen muss, so versteht sich von selbst, dass ein anderer Ausweg eingeschlagen werden muss; denn wenn man auch den Theil der Röhre mit Schnee umgiebt, um das Ende zuzuschmelzen, so ist doch ein Verlust zu befürchten. Ich versuchte also, die Röhre nicht zuzuschmelzen, sondern sie mit einem Kork fest zu schließen, was auch so ziemlich gelang, denn die Analyse IV ist auf diese Weise ausgeführt. Es springt aber gleich in die Augen, dass, wenn man einmal einen Kork gebraucht, es viel zweckmässiger ist ihn vorne zu gebrauchen und überhaupt nach der Methode des Hrn. Liebig's zu operiren. Es ist hinreichend *einen* Versuch auf diese Weise zu machen, um über die Zweckmässigkeit dieser Methode ganz im Reinen zu seyn. Auf diese Weise sind die Analysen II, III und V mit zuvor ausgeglühtem und über Schwefelsäure erkaltem Kupferoxyd ausgeführt worden. Es ist also wahrscheinlich, dass bei der Analyse IV ein Verlust stattfand. Um mir über die mögliche Gränze eines solchen Verlustes Licht zu verschaffen, analysirte ich eine Portion Schwefeläther nach der Liebig'schen Methode, und ich gestehe, dass erst diese Probe in mir die vollkommene Ueberzeugung von der Richtigkeit der oben angeführten Resultate begründete. Ich erhielt also Flüssigkeiten, welche, als Mittel aus fünf Versuchen, Kohlenstoff und Wasserstoff enthielten, im Verhältniss von:

C	83,46
H	16,38
<hr/>	
	99,84.

Dies stimmt aber genau mit der Formel $C^5 H^{12}$, nach welcher man in 100 Th. erhält:

C	83,617
H	16,383
<hr/>	
	100,000.

Auf diese vollkommene Uebereinstimmung lege ich aber aus leicht einzusehenden Gründen kein besonderes Gewicht, und mag also auch für diese Flüssigkeit keinen Namen creiren. — Ich halte es aber für wesentlich zu erklären, dass wenn Jemand diese Flüssigkeit mit einer eben so bestimmten Zusammensetzung wieder erhält, ich dann gern von der von mir bereiteten zum Vergleich mittheilen will, da ich drei Portionen, jede von $1\frac{1}{2}$ Unze, in Glasmänteln eingeschmolzen habe, so dass durchaus keine Veränderung zu befürchten steht — Durch das Verfahren, wie ich es in meiner früheren Abhandlung, Bd. XXXVIII S. 388 dieser Annalen, angeführt habe, erhielt ich eine Flüssigkeit, die Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von CH^2 enthielt. Ich behandelte damals die Flüssigkeit nicht mit Schwefelsäure, als ich sie aber diesmal über Schwefelsäure destillierte, so erhielt ich eine Flüssigkeit von ebenfalls nicht beständigem Kochpunkt, welche Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss von C^5H^{12} enthalten. Man sieht also, dass, wenn auch die minder flüchtigen Verbindungen von CH^2 , als z. B. Paraffin, Naphta, vollkommen der Einwirkung der Schwefelsäure widerstehen, es die flüchtigeren Anteile bei der Destillation nicht vermögen, so dass dadurch eine neue Flüssigkeit entsteht. Die Schwefelsäure giebt einen Theil Sauerstoff ab, die CH^2 Verbindung giebt Kohlenstoff ab. Die Schwefelsäure aber löst einen Stoff auf, der sie dunkel färbt, und noch zu untersuchen wäre. Diese Einwirkung der Schwefelsäure stimmt aber auch ganz und gar mit der Art, wie sich andere starke Agentien verhalten. So z. B. wirkt Chlor nur wenig auf Naphta, die davon bald übersättigt ist, so dass verhältnismässig nur ein kleiner Anteil Naphta zersetzt wird (auch der Kochpunkt der Flüssigkeit wird dadurch nicht beständig). Lässt man aber Chlor auf die leichtere CH^2 Verbindung einwirken, so wird es in großer Menge aufgenommen, es bildet sich viel Salzsäure und man erhält

eine ätherartige Verbindung, welche schwerer als Wasser ist. Man sieht also, dass die flüchtigen Antheile den Reagentien nicht so gut widerstehen als die schwereren. Auch muss ich bemerken, dass sich in dieser Beziehung die künstlich dargestellte und die natürliche Naphta ganz gleich verhalten. Am bequemsten lassen sich die Versuche mit Brom machen, da ein kleiner Ueberschuss von Brom die Flüssigkeit gleich roth färbt. Diese rothe Farbe verschwindet aber selbst nach Wochen nicht, zum Beweise, dass die Naphta nicht weiter zerlegt wird. Der selbe Fall ist es mit dem neu gebildeten Aether. Ist die Reaction beendigt, so wird er durch das Brom roth gefärbt, und eine lange Berührung mit einem Ueberschuss von Brom bringt keine weitere Veränderung hervor. Einwirkung des Sonnenlichts habe ich nicht versucht.

In meiner ersten Abhandlung, S. 389, führte ich das Resultat der Analyse der durch Schwefelsäure eines Antheiles ihres Kohlenstoffs beraubten Flüssigkeit an. Sie bestand in 100 Theilen aus:

	I.	II.
C	84,76	83,93
H	14,50	14,75
	99,26	98,68.

Ich konnte diese Resultate damals nur einem Fehler zuschreiben, den ich freilich nicht genügend zu erklären vermochte, jetzt sieht man aber, dass das Resultat nicht anders ausfallen konnte. Es musste der Gehalt an Wasserstoff grösser und der an Kohlenstoff kleiner werden. Wenn die Veränderung nicht so stark war, wie die in dem jetzt beschriebenen Versuche, so hat es einfach darin seinen Grund, dass der kleine Antheil Flüssigkeit, der sich damals abgeschieden hatte, auch passiven Kohlenwasserstoff enthielt, der durch Schwefelsäure nicht verändert wird, ich also ein Gemenge von CH_2 und C_5H_{12} bekommen musste.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir anzuführen, dass, wenn man die Mischung von Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure (die Quantität des letzten muss dann nicht zu groß genommen werden) mit Kalilauge sättigt, ehe als man destillirt, man ein seidenglänzendes Doppelsalz erhält, aus dem mir aber auf keine Weise gelingen wollte, eine dem Alkohol ähnliche Flüssigkeit auszuscheiden.

Nach diesem Versuche wird man einsehen, dass das Eupion kein unmittelbares Product der trocknen Destillation ist. Gern hätte ich diese Frage an Hrn. Reichenbach's Eupion geprüft. Schon einmal war mir Hr. v. Bonsdorff entgegengekommen, und hatte mir einen kleinen Antheil Eupion gegeben, welches er von Hrn. Reichenbach *selbst* erhalten hatte. Diese Flüssigkeit war es, wie ich es schon angedeutet, welche ich der Einwirkung des Chlors ausgesetzt hatte. — Ich wandte mich nochmals an Hrn. v. Bonsdorff, und er schickte mir wieder, und zwar den größten Theil seines kleinen Vorraths; leider verunglückte er beim Transport. Als ich es ihm meldete, hatte er die seltene Liberalität, mir unangefordert sein letztes Quantum zu opfern. Es mochte ungefähr 0,7 Grm. betragen.

Als ich mit der Prüfung meiner Flüssigkeiten fertig war, nahm ich diese vor. Ich öffnete sie in Gegenwart von Zeugen, um an dem Urtheil anderer das meinige zu prüfen. Es hatte mit meinen Flüssigkeiten im Geruch nur eine schwache Aehnlichkeit, wohl erkannte ich darin gleich etwas Eigenthümliches, mir schon Bekanntes. Wenn man nämlich activen Kohlenstoff mit Salpetersäure behandelt, bildet sich durch Oxydation desselben ein Stoff, dessen Geruch ich an Hrn. Reichenbach's Eupion gleich, wiewohl in schwächerem Grade, erkannte. Nun destillierte Hr. Reichenbach die ursprüngliche Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Salpeter. — Als ich Hrn. Reichenbach's Eupion, in einer dünnen Glasröhre enthalten, in

warmes Wasser steckte, verhielt es sich ruhig. Das Thermometer zeigte schon über 80° C., ohne dass es kochte. Als ich diesen Versuch mit meiner minder flüchtigen Flüssigkeit ausführen wollte, so berührte sie kaum das Wasser, als sie schon mit Gewalt aus der Röhre geschleudert wurde. Ich hatte gleich anfangs einen Anteil in eine gewogene Glaskugel gebracht: er betrug 0,213 Grm., und gab:

$$\text{C} = 0,605 \text{ oder } 0,167287 \text{ Kohlenstoff}$$

$$\text{H} = 0,275 \text{ oder } 0,03055 \text{ Wasserstoff.}$$

Also in 100 Theilen:

$$\text{C} \quad 78,38$$

$$\text{H} \quad 14,31$$

$$\text{O} \quad 7,30$$

$$\underline{100,00}.$$

Der Kohlenstoff, der darin enthalten, würde in 100 Theilen geben:

$$\text{C} \quad 84,57$$

$$\text{H} \quad 15,43$$

$$\underline{100,00}.$$

Ich glaube also mir keine Uebereilung zu Schulden kommen zu lassen, wenn ich diese Flüssigkeit für eine sehr gemengte erkläre.

Die Producte der trocknen Destillation können dreierlei Stufen von wissenschaftlichem Interesse erreichen. Die erste und unterste ist es, wenn man einen neuen Stoff ausscheidet, rein darstellt und *genau* charakterisiert. — Die zweite Stufe ist die, dass der ausgeschiedene Stoff in seiner Zusammensetzung genau bestimmt werde. Die höchste Stufe aber verlangt, um erreicht zu werden, dass man auch die Entstehung oder Umwandlung des einen Stoffs in den andern nicht nur erkläre, sondern auch beweise. Es ist einleuchtend, dass diese letzte Stufe, auf

der nur noch wenige Arbeiten stehen, und die man doch zu erreichen streben muss, nie erreicht werden kann, wenn gemengte Stoffe, und nicht eine einzige und reine Verbindung für sich, der zersetzenden Einwirkung der Hitze ausgesetzt wird. Man möge es also nicht mifsdeuten, wenn ich künftig einen mehr versprechenden Weg einschlage.

X. Ueber das Verhalten des schwefelsauren Kupferoxyds gegen mehrere Bestandtheile des thierischen Organismus; von C. G. Mischlerlich.

Wir besitzen bereits chemische Untersuchungen über einige Verbindungen dieser Art. Eiweiss, Blutroth und Milch sind untersucht. F. Rose¹⁾ bestimmte den Niederschlag, welchen Eiweiss und schwefelsaures Kupferoxyd hervorbringen, als eine Verbindung von Eiweiss mit 1,6 bis 1,69 Proc. Kupferoxyd, und den Niederschlag, welchen Blutroth und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, als eine Verbindung von 1,9 Proc. Kupferoxyd mit Blutroth. Die Methode der Untersuchung, welche F. Rose anwendete, bestand darin, dass der Niederschlag möglichst vollständig verkohlt wurde. Der Rückstand ist als Kupferoxyd angenommen, und gab, in Salpetersäure aufgelöst, mit salpetersaurem Baryt keinen Niederschlag vom schwefelsauren Baryt. Der Niederschlag, welchen Milch und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, ist, nach Christian²⁾, eine Verbindung von Kupferoxyd und Käse-

1) Ueber die Verbindungen des Eiweisses mit Metalloxyden; diese Annalen, Bd. XXVIII S. 132.

2) *Treatise on poisons*, p. 343.

stoff ohne Schwefelsäure, aus welcher Essigsäure das Kupferoxyd auflöst, indem der Käsestoff ungelöst zurückbleibt. Die übrigen Verbindungen sind nicht untersucht.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Eiweiss.

Setzt man zu einer Auflösung von Eiweiss einen Tropfen einer verdünnten Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so entsteht ein hellblau-grüner Niederschlag, welcher beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet. Setzt man eine grössere Menge des Kupfersalzes hinzu, so entsteht ein Niederschlag von derselben Farbe, welcher sich beim Umschütteln nicht mehr auflöst, durch Zusatz aber einer kleinen Menge Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure vollständig verschwindet. Setzt man allmälig einen Ueberschuss des Kupfersalzes hinzu, so entsteht oft wieder eine vollkommene Auflösung, meistens aber nur theilweise, und es wird nach einiger Zeit ein bedeutender Niederschlag wieder ausgeschieden, welcher sich ebenfalls in den genannten Säuren auflöst. Setzt man dagegen zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds einige Tropfen einer Eiweißauflösung, so wird der zuerst gebildete hellblau-grüne Niederschlag beim Umschütteln wieder aufgelöst.

Diese Niederschläge sind weder in Wasser, noch in einer Auflösung des Eiweißes, noch in einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds für sich auflöslich. Die obigen Erscheinungen, bei der Bildung der Niederschläge, müssen also auf einer verschiedenen Zusammensetzung derselben und auf Bildung löslicher und unlöslicher Verbindungen beruhen.

Setzt man so viel Eiweiss zu einer Kupferoxydauflösung, dass letztere reichlich im Ueberschusse vorhanden ist, so erhält man einen hellblau-grünen Niederschlag, welcher beim Trocknen dunkelgrün wird. 0,755 Grm. dieses Niederschlages gaben 0,020 Grm. Schwefelsäure

und 0,022 Grm. Kupferoxyd. Der Sauerstoff der Schwefelsäure verhält sich mithin zum Sauerstoff des Kupferoxyds wie 3 : 1, und die Verbindung enthält mithin 5,8 Proc. wasserfreies neutrales schwefelsaures Kupferoxyd. In einer zweiten Untersuchung gaben 2,005 Grm. dieses Niederschlages 0,061 Grm. Schwefelsäure und 0,067 Grm. Kupferoxyd. Dieses giebt 6,7 Proc. neutrales schwefelsaures Kupferoxyd. In dem ersten Falle enthielt die Verbindung 2,9 Proc., im zweiten 3,3 Proc. Kupferoxyd.

Setzt man dagegen Eiweiß in Ueberschuss zu der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so erhält man einen Niederschlag von ähnlicher, aber hellerer Farbe. 3,24 Grm. dieses getrockneten Niederschlages gaben 0,031 Grm. Schwefelsäure und 0,09 Grm. Kupferoxyd. Die Schwefelsäure und das Kupferoxyd sind demnach darin, wie in einem basischen Salze enthalten, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis sich verhält wie 1 : 1. Der untersuchte Niederschlag enthält mithin 2,8 Proc. Kupferoxyd, und mit der Schwefelsäure 3,73 Proc. basisch schwefelsaures Kupferoxyd.

Dieselbe Verbindung erhält man ebenfalls, wenn man zu einer Auflösung des Eiweißes allmählig nur so viel schwefelsaures Kupferoxyd hinzusetzt, daß ersteres vorwaltet. 1,05 Grm. dieses Niederschlages geben 0,011 Grm. Schwefelsäure und 0,032 Grm. Kupferoxyd, so daß sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis verhält wie 1 : 1, und daß der Niederschlag 3,05 Proc. Kupferoxyd oder 4,10 Proc. basisch schwefelsaures Kupferoxyd enthält.

Beide Niederschläge wurden ferner auf einen Gehalt an Salzen, welche im Eiweiß enthalten sind, und daher möglicherweise auch in dieser neuen Verbindung hätten enthalten seyn können, untersucht. Sie enthielten keine Alkalien. Das Verfahren bei dieser Untersuchung wird später angeführt werden.

Beide Niederschläge enthalten also gleiche Mengen

des Kupferoxyds, unterscheiden sich aber durch einen ungleichen Gehalt an Schwefelsäure und organischer Substanz. In beiden Verbindungen sind Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältnis vorhanden, in welchem sie auch für sich allein sich verbinden.

Untersucht man nun ferner die Flüssigkeit, aus welcher die letztere basische Verbindung gefällt war, so findet man sie nach der Filtration neutral, vollkommen klar, hellgrün, erhält beim Zusatz von Eiweiß keinen Niederschlag, und es scheiden sich erst nach längerem Stehen einige sehr hellgrüne Flocken aus. Eine nicht gewogene Menge dieser Flüssigkeit gab 0,018 Grm. Kupferoxyd und 0,069 Grm. Schwefelsäure, mithin einen grossen Ueberschuss an Schwefelsäure. Es ist hier das Verhältnis der Menge der Schwefelsäure und des Kupferoxyds allein berücksichtigt, weil Eiweiß in Ueberschuss zugesetzt war, und daher eine Bestimmung der Verhältnisse, in welchen die Säure und das Kupferoxyd sich mit den organischen Bestandtheilen hier verbinden, nicht möglich war. Wir sehen aber, dass die Menge der Schwefelsäure hier viel zu gross ist, um allein mit dem Kupferoxyd verbunden zu seyn.

Aus diesen Versuchen folgt nun zunächst, dass der Niederschlag Schwefelsäure und Kupferoxyd und einen organischen Bestandtheil enthält. Es folgt ferner, dass neutrales schwefelsaures Kupferoxyd im Niederschlage enthalten ist, wenn das Kupfersalz im Ueberschuss angewendet wird, dass Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältnis eines basischen Salzes den Niederschlag bilden helfen, wenn man Eiweiß im Ueberschuss zusetzt, und dass im letzteren Falle die abfiltrirte Flüssigkeit neben organischen Bestandtheilen Kupferoxyd in geringer Menge, und einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure im Verhältnis zum Metalloxyde enthält.

Bei der Untersuchung dieser Niederschläge verdient das Auswaschen eine genaue Berücksichtigung. In der

voluminösen Substanz haftet die Flüssigkeit lange, und es ist ein anhaltendes Waschen mit destillirtem Wasser nothwendig; es kann aber nicht so lange fortgesetzt werden, bis das Auswaschwasser ganz rein abfließt, weil der Niederschlag selbst sich zersetzt und in kleiner Menge sich auflöst. Durch zu langes Auswaschen wird die Verbindung, welche neutrales schwefelsaures Kupferoxyd enthält, so zersetzt, dass der Gehalt von Schwefelsäure verringert wird, indem verhältnismässig viel Schwefelsäure, weniger Kupferoxyd und noch weniger organische Theile sich auflösen. Daher röhrt auch ein geringer Ueberschuss von Kupferoxyd, im Verhältniss zur Schwefelsäure in den beiden oben angeführten Analysen. Der Niederschlag wurde nicht zu lange ausgewaschen und sorgfältig zwischen Papier, welches öfters gewechselt wurde, getrocknet. Auf diese Weise kann nur ein geringer Irrthum stattfinden, wie man schon daraus sieht, dass die Niederschläge keine Salze enthielten, welche in kleiner Menge zurückgeblieben seyn müfsten, wenn das Auswaschen nicht lange genug fortgesetzt worden wäre.

Die Untersuchung auf Schwefelsäure und Kupferoxyd, und insbesondere die Bestimmung der Menge derselben in diesen Niederschlägen, so wie in allen folgenden Verbindungen, erfordert zunächst eine sorgfältige Zerstörung der organischen Substanzen, weil diese, wie ich sogleich zeigen werde, die besten Reagentien auf Kupfer unbrauchbar machen. Das Verkohlen durch einfaches Glühen ist hier nicht zureichend, weil immer thierische Kohle zurückbleibt, welche nicht reine Kohle ist, sondern noch organische Bestandtheile enthält. Zur Zerstörung der organischen Substanzen wendet man am besten folgende zwei Methoden an. Man digerirt die Substanz mit rauchender Salpetersäure zu wiederholten Malen und verkohlt den Rückstand. Dieser wird alsdann mit sehr kleinen Mengen Salpeters, welchen man nach und nach hinzusetzt, verpufft. Darauf wird die Masse

wieder in rauchender Salpetersäure aufgelöst, mit dieser digerirt, abgedampft, gegläht und verpufft. Dies wiederholt man so oft, bis alle organischen Substanzen vollständig zerstört sind. Dieser Methode habe ich mich bereits bei den Verbindungen des essigsauren Bleioxys bedient. Die zweite Methode ist bequemer, und besteht darin, dass man die Masse mit kohlensaurem Natron mengt und dann verkohlt, und den Rückstand mit rauchender Salpetersäure (wodurch salpetersaures Natron gebildet wird) wie oben behandelt. Diese letztere Methode hat den Nachtheil, dass ein stärkeres Verpuffen durch die grössere Menge des gebildeten salpetersauren Natrons erfolgt, und, man thut wohl, immer nur kleine Mengen der Säure hinzuzusetzen. — Ist die organische Substanz vollständig zerstört, so kann man sich des gebräuchlichen Verfahrens für Analysen der Kupfersalze bedienen. Der trockne Rückstand wird in Wasser und Salpetersäure aufgelöst, und mit salpetersaurer Baryterde gefällt. Auf diese Weise erhält man den Gehalt von Schwefelsäure. Der abfiltrirten Flüssigkeit wird alsdann Schwefelsäure in Ueberschuss zugesetzt, die unlösliche schwefelsaure Baryterde abfiltrirt und die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, um die Salpetersäure zu entfernen. Der Rückstand enthält alsdann nur noch schwefelsaure Salze, und durch Zusatz von kaustischem Kali zu der heissen Auflösung wird Kupferoxyd ausgeschieden. Auf diese Weise erhält man den Gehalt an Kupferoxyd. Sind aber die organischen Stoffe nicht vollständig zerstört, so wird nicht alles Kupferoxyd gefällt oder nicht rein ausgeschieden, und ein kleiner Rest organischer Substanzen reicht hin, ein unrichtiges Resultat zu geben. — Auf Salze untersucht man diese Verbindung am besten auf folgende Weise. Mit rauchender Salpetersäure zerstört man zunächst einen Theil der organischen Substanz, verkohlt dann den Rückstand, verpufft mit salpetersaurem Ammoniak, und wiederholt das

Digeriren mit Salpetersäure und das Verpuffen mit salpetersaurem Ammoniak so lange, bis alle organischen Substanzen vollständig zerstört sind. Aus der sauren Auflösung des Rückstandes fällt man alsdann durch Hydrothionammoniak das Kupfer als Schwefelkupfer, filtrirt dies ab, und dampft die filtrirte Flüssigkeit ab, welche alkalische oder erdige Salze enthält, wenn Natron, Kalk u. s. w. in der untersuchten Verbindung enthalten sind.

Wir haben nun zunächst die Eigenschaften des Niederschlages und der abfiltrirten Flüssigkeit, die ungelöste und gelöste Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds, in ihrem Verhalten gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupferverbindungen zu untersuchen.

Die beiden oben angeführten Verbindungen, welche Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältniss eines neutralen und basischen Salzes enthalten, zeigen ein gleiches Verhalten. In Wasser sind sie nicht löslich, dieses nimmt aber, selbst nach langem Auswaschen, noch Schwefelsäure und Kupferoxyd und seine organische Substanzen auf. In Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsaure und Salpetersäure lösen sie sich leicht auf, wenn man keinen Ueberschuss der Säure hinzusetzt, letzterer aber bewirkt eine weisse Trübung und einen weissen Niederschlag. Sie werden in Essigsäure mit grüner Farbe und auch in Oxalsäure aufgelöst, und die Auflösung bleibt auch klar beim Ueberschuss dieser Säuren. Ammoniak löst den Niederschlag mit schöner blauer Farbe, welche später braun wird, auf. Kaustisches Kali giebt eine vollkommen klare Auflösung von schöner violetter Farbe. Diese beiden letzten Reagentien sind sehr scharf, und man kann durch sie eine sehr kleine Menge dieser Verbindung in einer Flüssigkeit erkennen. Die violettfarbte Auflösung entsteht, wenn man zu einer Auflösung des Eiweißes kaustisches Kali und nachher schwefelsaures Kupferoxyd hinzusetzt, indem zuerst Kupferoxydhydrat ausgeschieden, nachher aber mit violetter Farbe aufgelöst wird.

Man

Man kann diese Verbindung auch direct darstellen, wenn man Eiweiss und Kupferoxydhydrat mischt und in kaustischem Kali auflöst, woraus folgt, dass sie durch diese drei Substanzen gebildet wird. In einer Auflösung des Blutlaugensalzes lösen sich die Niederschläge mit schöner braunrother Farbe auf; in der Auflösung des phosphorsauren Natrons bleibt ein hellgrüner Körper in geringer Menge ungelöst. Die Auflösung von Jodkalium löst die Niederschläge vollkommen auf. Aether und Alkohol lösen sie nicht auf, und in der Auflösung des Eiweisses und des schwefelsauren Kupferoxyds bleiben sie ebenfalls ungelöst.

Diese Niederschläge haben andere Eigenschaften, wenn sie getrocknet sind, selbst wenn man eine erhöhte Temperatur sorgfältig vermeidet. Sie sind alsdann dunkelgrün, brüchig, auf dem Bruche glänzend und durchsichtig. Der Niederschlag mit neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd ist dunkler als der andere. Mit verdünnter Essigsäure hingestellt, bleibt eine durchsichtige gelatinöse Masse zurück, und die grüne Auflösung hinterlässt nach dem Abdampfen eine gelatinöse Substanz, welche Schwefelsäure, Kupferoxyd und eine organische Substanz enthält; Schwefelsäure löst den getrockneten Niederschlag langsam auf.

Die Eigenschaften dieser Niederschläge erkennt man ferner in der Auflösung durch Säuren. Einige Tropfen Essigsäure lösen eine bedeutende Menge derselben mit grüner Farbe auf. Kaustisches Ammoniak fällt hier zuerst einen hellblau-grünen Niederschlag, welcher im Ueberschuss von Ammoniak sich mit blauer Farbe auflöst. Kaustisches Kali bildet zuerst einen violetten Niederschlag, später, durch Ueberschuss, eine violette Auflösung. Phosphorsaures Natron gibt einen voluminösen hellgrünen Niederschlag, in welchem Kupfer und organische Bestandtheile leicht nachzuweisen sind. Blutlaugensalz bildet einen rothbraunen Niederschlag, welcher beim

Glühens verkohlt, und mithin einen organischen Bestandtheil enthält; die Auflösung bleibt gelb gefärbt, so dass die Auflösung in Essigsäure sich verschieden verhält von dem Niederschlage selbst. Jodkalium bildet einen gelben voluminösen Niederschlag, welcher ebenfalls beim Verkohlen Kohle giebt; es unterscheidet sich die Auflösung in Essigsäure also ebenfalls von dem Verhalten des Niederschlages selbst. Schwefelwasserstoff färbt die Auflösung hellbraun, ohne einen Niederschlag zu geben, wenn sie verdünnt ist, dunkler, und unter Bildung einiger brauner Flocken, wenn sie concentrirt ist. Bei längerem Stehen bleibt die braune Flüssigkeit klar. Es ist die gebildete Schwefelverbindung mithin in Wasser auflöslich. Hydrothionammoniak in kleiner Menge der Auflösung zugesetzt, giebt einen gelbbraunen Niederschlag, welcher sich im Ueberschusse des Fallungsmittels vollkommen mit brauner Farbe auflöst. Die klare braune Auflösung wird an der Luft sehr bald grün und trübe. Der hellbraune Niederschlag giebt beim Glühen Kohle. Es entsteht hier mithin eine Schwefelverbindung, welche eine organische Substanz enthält und in Hydrothiosemimoniak auflöslich ist. Salpetersaure Baryterde bringt eine schwache weisse Trübung hervor. Diese Auflösung des Niederschlages giebt nach Verdunstung des Wassers einen grünen Rückstand, welcher sich in Wasser nicht mehr vollkommen auflöst.

Die von dem hellblau-grünen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ist vollkommen klar, von hellgrüner Farbe, reagirt neutral, und enthält, wie oben gezeigt ist, eine geringe Menge Kupferoxyd, viel Schwefelsäure und eine organische Substanz. Eiweiß verändert die Auflösung nicht sogleich sichtbar, nach längerem Stehen aber scheidet sich eine kleine Menge eines hellgrünen, fast weissen Niederschlages aus. Essigsäure in jedem Verhältniss, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in kleiner Menge machen die Flüssigkeit farblos, grössere Mengen der bei-

den letzten Säuren erzeugen weisse Niederschläge. Oxalsäure erzeugt beim längeren Stehen eine weisse Trübung und einen weissen Niederschlag. Kaustisches Ammoniak erzeugt eine blaue, später braune Färbung, und kaustisches Kali ebenfalls eine violette Färbung, indem sich weisse Flocken ausscheiden. Blutlaugensalz bringt eine schwache braunrothe Farbe der Auflösung hervor, welche später sich trübt und einen gelblichen Niederschlag bildet. Jodkalium erzeugt kaum eine Farbenveränderung, keinen Niederschlag; Hydrothionammoniak färbt die Auflösung dunkelgelb, und giebt bei längerem Stehen einen braunen Niederschlag; salpetersaurer Baryt giebt einen starken weissen Niederschlag. Durch Kochen entsteht Coagulation und Ausscheidung eines hellgrünen Körpers, wenn Eiweiß in Ueberschuss vorhanden ist. Nach Verdunstung des Wassers bleibt eine blaßgrüne spröde Masse zurück, welche sich wesentlich von dem dunkelgrünen Niederschlage unterscheidet, und in Wasser und in Essigsäure sich nicht mehr auflöst.

Diese Untersuchung über das Verhalten der obigen Kupferverbindungen gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer zeigt also, dass sie sich ganz verschieden verhalten von den bisher bekannten Kupfersalzen, dass die organischen Substanzen hier eigenthümliche Verbindungen bilden, wenn durch Zusatz eines Reagens die erste Verbindung zersetzt wird. So entstehen Niederschläge, welche eine organische Substanz enthalten und nicht aus einem einfachen Kupfersalze oder einem Doppelsalze derselben allein bestehen. So entstehen lösliche Verbindungen durch Reagentien, welche in Auflösungen von anderen Kupfersalzen unlösliche Niederschläge hervorbringen. Kaustisches Kali fällt nicht Kupferoxydhydrat, sondern bildet mit dem Kupferoxydhydrat und der organischen Substanz eine mit violetter Farbe in Wasser lösliche Verbindung, wie auf synthetischem Wege gezeigt ist. Hydrothionammoniak und Schwefelwasserstoff fallen nicht

Schwefelkupfer, sondern bilden eine in Wasser oder in Hydrothionammoniak lösliche Schwefelverbindung. In ungefärbten Auflösungen können wir das Kupfer durch die angegebenen Färbungen der Flüssigkeiten im Niederschlag erkennen, aber nicht rein fällen, und es ist daher nothwendig, um die Menge des Kupfers zu finden, dass die organischen Substanzen zerstört werden.

Es ist nun die Frage, welche Eigenschaft hat die organische Substanz, welche sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Schwefelsäure und dem Kupferoxyd verbindet, und in Wasser lösliche und unlösliche Verbindungen bildet. Diese können nur genau ermittelt werden, wenn sie isolirt dargestellt ist. Dies ist mir auf keinem Wege gelungen. Den getrockneten Niederschlag mit Kupferoxyd zu verbrennen, und so die Menge des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Kohlenstoffs und Stickstoffs zu finden, hielt ich nicht für entsprechend, da wir nicht einmal aus den vorhandenen Thatsachen entnehmen können, ob die organische Substanz eine einfache oder zusammengesetzte Verbindung ist, und diese Untersuchung also nur zu Hypothesen, nicht zu reellen Thatsachen führen kann.

Man kann die organische Substanz zusammenstellen mit dem Ammoniak, in sofern sie sich gegen Säure als Base verhält, und zugleich, wie jenes, mit den Metallsalzen Verbindungen eingeht. Demnach wären diese Niederschläge dem Cuprum sulphuricum ammoniatum, dem Mercurius praecipitatus albus¹⁾, dem Argentum nitricum ammoniatum²⁾ analog zusammengesetzt. Ueber die Natur dieser Verbindungen lässt sich aber mit Sicherheit auch nichts feststellen, so lange die Substanz nicht isolirt dargestellt ist. Vielleicht gelingt dies bei der Untersuchung anderer Metalle.

Einen wichtigen Anhaltspunkt für fernere Untersuchungen über die Natur dieser Verbindungen gibt die

1) 2) Ueber die Verbindungen des Quecksilbers, von C. G. Mitterlich, in Poggendorff's Annalen, 1827, S. 410 etc.

Thatsache, dass wir die organischen Substanzen, Eiweissstoff, Speichelstoff, Käsestoff, Blutroth, nie ganz *rein* vorfinden noch darstellen, sondern immer nur verbunden mit Salzen. Interessant ist hier, dass diese Salze in einem ganz ähnlichen Verhältnisse der Menge, wie das schwefelsaure Kupferoxyd mit der organischen Substanz aus dem Eiweiss u. s. w. vorkommen, und die verschiedenen Theile des thierischen Organismus in den Vegetabilien bilden. Es wird durch die Unterstüzung der obigen Verbindungen mehr als wahrscheinlich, *dass die thierischen Flüssigkeiten und festen Theile aus solchen Verbindungen bestehen.* Wir kennen demnach die eigentliche thierische Substanz noch gar nicht, sondern nur ihre Verbindungen, welche wir Eiweiss, Käsestoff, Speichelstoff, Blutroth u. s. w. nennen.

Mit Sicherheit kann man die Zersetzung bei der Bildung dieser Niederschläge noch nicht angeben, weil die Salze im Eiweisse nicht hinreichend genau ermittelt sind. Man untersuchte es auf Salze, indem man das Eiweiss verkohlte, wodurch aber Milchsäure und andere organische Säuren zerstört wurden, und kohlensaure Verbindungen zurückliessen. Hatschett fand beim Einäsichern 14,9 Proc. Rückstand, aus welchem er 2,21 Proc. kohlensaures Natron mit etwas phosphorsaurem Natron und wenig phosphorsaurem Kalk erhielt. Eine solche unvollständige Verbrennung giebt kein sicheres Resultat. Berzelius führt an, dass Eiweiss Natron und Kochsalz enthalte, und dass das Natron wahrscheinlich als Albuminat darin enthalten sey. Vergleichen wir aber die Zusammensetzung des Speichels, der Knochen u. s. w., so finden wir überall Salze, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Natron ebenfalls als milchsaures oder kohlensaures Natron, oder mit anderen organischen Säuren verbunden ist. Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus die Bildung des Niederschlages, so haben wir im ersten Falle schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschuss

und das Eiweiss, welches Salze enthält. Es verbindet sich hier schwefelsaures Kupferoxyd als neutrales Salz mit der organischen Substanz aus dem Eiweiss, und wird als unlöslicher Körper ausgeschieden. Die Salze des Eiweißes finden sich also in der Auflösung. Diese Zersetzung erfolgt, weil das schwefelsaure Kupferoxyd eine grössere Verwandtschaft zu den organischen Bestandtheilen des Eiweißes hat als die Salze. — Setzt man dagegen nur so viel schwefelsaures Kupferoxyd zu der Eiweißauflösung, dass letztere im Ueberschuss vorhanden ist, so entzieht das Natronsalz des Eiweißes dem schwefelsauren Kupferoxyde einen Theil der Säure und bildet schwefelsaures Natron, und das basisch schwefelsaure Kupferoxyd verbindet sich mit den organischen Bestandtheilen des Eiweißes. Im ersten Falle war das Kupfersalz im Ueberschuss vorhanden, und es konnte deshalb diese Verbindung mit neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd entstehen, im zweiten Falle waren aber die Salze des Eiweißes im Ueberschuss vorhanden und zersetzen das Kupfersalz. Die Schwefelsäure wird dem Kupfersalze wahrscheinlich nicht ganz entzogen, weil das basisch schwefelsaure Kupferoxyd eine grosse Verwandtschaft zu den organischen Bestandtheilen des Eiweißes hat. In der Auflösung ist die Kupferverbindung wahrscheinlich durch eine frei gewordene Säure des Eiweißsalzes aufgelöst. Auf diese Zersetzung, welche ich nur als möglich, aber nicht erwiesen anführe, werde ich zurückkommen, wenn ich zu den Verbindungen und Wirkungen der Alkalien komme.

Es ist ferner die Frage, ob die organische Substanz in den gelösten und ungelösten Verbindungen dieselbe ist, oder ob nicht das Eiweiss in zwei Substanzen zerfällt, von denen die eine die unlösliche, die andere aber zugleich mit dem schwefelsauren Natron eine lösliche Kupferverbindung bildet. Wenn es aber auch wahrscheinlich ist, dass die organische Substanz nicht dieselbe ist,

und zwar um so mehr, als zur Fällung dieser Verbindungen das Eiweiß der Eier, welches Speichelstoff etc. in geringer Menge enthält, angewandt ist, so kann man darüber doch jetzt noch nichts feststellen, so lange sie nicht isolirt dargestellt und untersucht ist.

Diese Versuche geben uns mehrere Thatsachen an die Hand, durch welche wir die physiologische Wirkung dieses Arzneimittels nun gründlicher als bisher erkennen können. In dieser Beziehung müssen wir festhalten, dass eine kleine Menge des schwefelsauren Kupferoxyds, mit viel Eiweiß gemischt, eine auflösliche Verbindung giebt, dass das schwefelsaure Kupferoxyd aber in gröfserer Menge, allmälig durch Eiweiß zersetzt, in Wasser fast unlöslich und daher unwirksam wird, dass aber freie Säuren, Chlorwasserstoffssäure und Milchsäure, eben so wie Ammoniak, Kali und Natron, die in Wasser unlöslichen Verbindungen auflösen und wirksam machen können. Im Magen, so wie an allen Stellen mit freier Säure kann die Verbindung mit Eiweiß daher allgemeine Wirkungen erzeugen. Ueberall ferner, wo alkalische Absonderungen stattfinden, können diese Verbindungen in lösliche unverändert und daher wirksam werden. Das Verhalten gegen Alkalien unterscheidet diese Verbindungen wesentlich von dem des essigsauren Bleioxyds. Es ist ferner für Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Kupfersalze wichtig, dass das Kupfer in diesen Verbindungen nicht auf dem gewöhnlichen Wege nachgewiesen werden kann, und dass für die Auffindung des Kupfers im Blute u. s. w. die Zerstörung der organischen Substanz zuvor nothwendig ist.

In einer früheren Abhandlung über die Wirkungen des essigsauren Bleioxyds¹⁾ habe ich das Verhalten des Bleizuckers gegen Eiweiß u. s. w. angeführt. In diesen Niederschlägen konnte ich die Essigsäure nicht nachweisen, und war deshalb geneigt zu glauben, dass sie aus

1) J. Müller's Archiv für Anatomic etc., 1836, S. 298.

Bleioxyd und den organischen Substanzen bestanden. Die Verbindungen aber, welche dieses Metallsalz bildet, sind denen des schwefelsauren Kupferoxyds analog, und man kann daher annehmen, dass sie ebenfalls Essigsäure enthalten, wenn diese auch darin nicht nachgewiesen ist. Aus Analogie ist es daher wahrscheinlich, dass die unlösliche Verbindung aus essigsaurem Bleioxyd mit der organischen Substanz besteht, und dass die Auflösung ebenfalls ein Bleisalz und die Eiweißsalze enthält.

Schwefelsäures Kupferoxyd und Käsestoff.

Setzt man zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds allmälig Milch hinzu, so entsteht ein hellblaugrüner Niederschlag, und die abfiltrirte Flüssigkeit hat beim Ueberschuss der Milch eine hellgrüne Farbe.

Der gebildete hellblau-grüne Niederschlag ist im feuchten Zustande der unlöslichen Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds und Eiweißstoffs sehr ähnlich im äusseren Ansehen, aber heller und grüner von Farbe, und verhält sich verschieden gegen Säuren u. s. w. Getrocknet ist dieser Niederschlag sehr hellgrün, spröde, undurchsichtig, nicht glänzend auf dem Bruche. Dieser Niederschlag enthält Schwefelsäure, Kupferoxyd und eine organische Substanz. 1,48 Grm. des getrockneten Niederschlages enthalten 0,017 Grm. Schwefelsäure und 0,053 Grm. Kupferoxyd. Die Menge des Sauerstoffs in der Säure verhält sich mithin zu der in dem Kupferoxyd wie 1 : 1, und bilden zusammen basisches schwefelsaures Kupferoxyd. Diese Verbindung, welche durch einen Ueberschuss der Milch gebildet wird, ist also ganz analog der Verbindung, welche das Eiweiß eingeht, und enthält 3,58 Proc. Kupferoxyd, also 4,7 Proc. basisch schwefelsaures Kupferoxyd.

Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen diesen Niederschlag nicht vollkommen auf, sondern trennen ihn in einen weissen Rückstand und in eine un-

gefärbte Auflösung. Christison¹⁾ giebt an, dass Essigsäure das Kupferoxyd auflöse und den Käsestoff zurücklasse, indem er den Niederschlag als eine Verbindung des Käsestoffs mit Kupferoxyd ohne Säure betrachtet. Die Essigsäure entzieht allerdings einen grossen Theil des Kupferoxyds, es bleibt aber im weissen Rückstande auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge zurück. Die Auflösung ist farblos, und enthält, außer der Essigsäure, eine reichliche Menge des Metalloxyds der Schwefelsäure und der organischen Substanz. Sie giebt mit kaustischem Kali keinen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, sondern wird blau gefärbt, mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag, und eben so mit Hydrothionammoniak, der sich im Ueberschuss des letzten Fällungsmittels wieder auflöst.

Kaustisches Kali löst den Niederschlag nicht auf, sondern färbt ihn zuerst violett, und bewirkt in gröfserer Menge allmälig eine Auflösung von violetter Farbe, indem weissliche unlösliche Flocken zurückbleiben. Kaustisches Ammoniak färbt ihn schön blau, ohne ihn aufzulösen. Die Auflösung von Jodkalium giebt einen grünen unlöslichen Rückstand, und die des Blutlaugensalzes eine rothbraune unlöste Verbindung.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist, wenn Milch in Ueberschuss zugesetzt ist, von grüner Farbe, reagirt neutral, und giebt, nach Verdunstung des Wassers, eine hellgrüne Masse, welche viel Schwefelsäure, wenig Kupferoxyd und organische Substanzen enthält. Selbst ein Ueberschuss von Milch hinterlässt noch lösliche Verbindungen, welche Kupfer enthalten; die Menge desselben aber ist nicht groß. Diese Auflösung wird durch kaustisches Kali gelblich gefällt, und die Flüssigkeit ist alsdann violett; durch Ammoniak wird die Flüssigkeit blau, und ein weisser Niederschlag scheidet sich aus; Schwefelwasserstoff färbt die Flüssigkeit braun; Blutlaugensalz giebt einen rothbraunen, phosphorsaures Na-

1) Christison, *Treatise on poisons*, p. 347.

tron einen weifslichen Niederschlag, und Jodkalium bewirkt keine Fällung und keine Färbung; salpetersaurer Baryt giebt einen starken weißen Niederschlag.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass das schwefelsaure Kupferoxyd mit der Milch eine in Wasser lösliche und eine unlösliche Verbindung eingeht, und dass die unlösliche Verbindung durch Säuren zersetzt und zum Theil aufgelöst wird, so dass diese Verbindungen nicht als unwirksam zu betrachten, aber weniger geeignet sind, allgemeine Wirkungen zu erzeugen, als die, welche beim Eiweiss abgehandelt sind, weil diese theils für sich, theils durch Säuren aufgelöst werden. Es zeigen diese Versuche ferner, dass das Kupfer in diesen Substanzen nicht mit den gewöhnlichen Hülsmitteln nachgewiesen werden kann, sondern zuvor die Zerstörung der organischen Substanzen erforderlich ist. Christison¹⁾ empfiehlt bei Vergiftungen, die verdächtigen Substanzen mit Essigsäure auszuziehen und die saure Auflösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag zu glühen und den Rückstand mit Salpetersäure aufzulösen, und dann mit den gewöhnlichen Reagentien auf Kupfer die Auflösung zu behandeln. Diese Methode, welche zur Zeit die beste ist, hat den Nachtheil, dass die Essigsäure nicht alle Kupferverbindungen vollständig auflöst, und dass durch Schwefelwasserstoff nicht aus allen sauren Auflösungen Schwefelkupfer gefällt wird, wie beim Eiweiss gezeigt ist. In allen Fällen daher, welche Genauigkeit erfordern, und bei kleinen Mengen des Kupfersalzes mit vielen thierischen Stoffen, ist die obige Methode allein anwendbar und ausreichend; für Ermittlung des Kupfers dagegen bei acuten Kupfervergiftungen ist Christison's Methode ausreichend, kürzer und daher vorzuziehen, weil hier die Menge des Kupfersalzes sehr gross ist.

1) Christison, *Treatise on poisons*, p. 343.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Blutroth.

Die Auflösung des Blutroths verhält sich gegen schwefelsaures Kupferoxyd ganz ähnlich dem Eiweiss. Ein Tropfen einer verdünnten Auflösung des Metallsalzes bringt in der rothen Auflösung des Blutroths einen Niederschlag hervor, welcher beim Umschütteln wieder verschwindet. Eine grössere Menge giebt einen braunen Niederschlag, und ein Ueberschuss des Metallsalzes giebt einen in Wasser unlöslichen braungrünen Niederschlag, welcher sich in Säuren auflöst. Setzt man zu der blauen Auflösung des Metallsalzes einen Tropfen der Blutrothauflösung, so wird jene grün gefärbt und bleibt klar.

Die wässrige Auflösung des Blutroths, durch einen Ueberschuss der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gefällt, giebt einen voluminösen braungrünen Niederschlag, welcher, getrocknet, von schwarzer Farbe ist, und eine grüne Auflösung.

Dieser Niederschlag enthält Schwefelsäure, Eisenoxyd, Kupferoxyd und organische Bestandtheile. Die genaue Bestimmung des Gehalts an Schwefelsäure u. s. w. hat hier grosse Schwierigkeiten, weil das Auswaschen nicht hinreichend lange fortgesetzt werden kann, indem sich der Niederschlag zum Theil in eine in Wasser lösliche Verbindung zersetzt. 2,18 Grm. dieses Niederschlags geben 0,058 Grm. Schwefelsäure, 0,055 Grm. Kupferoxyd und 0,006 Grm. Eisenoxyd. Der Niederschlag nämlich, welchen man durch kaustisches Kali, nach Zerstörung der organischen Substanzen u. s. w., erhält, ist nicht reines Kupferoxyd, sondern giebt, in Säure aufgelöst, durch Ammoniak eine blaue Auflösung und einige rothbraune Flocken, Eisenoxyd.

Setzt man zu der vom braungrünen Niederschlage abfiltrirten grünen Flüssigkeit einen Ueberschuss des Blut-

roths, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher beim Trocknen schwarzbraun wird. 1,022 Grm. dieses Niederschlages geben 0,009 Grm. Schwefelsäure, 0,009 Grm. Eisenoxyd und 0,005 Grm. Kupferoxyd.

Diese Thatsachen geben keinen sichern Aufschluß über die Zusammensetzung dieser Verbindungen. In dem ersten Niederschlage, zu dessen Bildung ein Ueberschuss des schwefelsauren Kupferoxyds angewendet wurde, ist die Menge der Säure so groß, dass sie mit dem Kupferoxyd ein neutrales Salz bilden würde. Der Niederschlag ferner enthält viel weniger Eisen als das Blutroth (statt 0,011 Grm. nur 0,004 Grm. metallisches Eisen), so dass durch Zusatz des Kupfersalzes der größte Theil des Eisens aus seiner früheren Verbindung ausgeschieden worden ist. Dagegen enthält der zweite Niederschlag mehr Eisen als das Blutroth, und weniger Schwefelsäure, als zur Sättigung beider Metalloxyde hinreicht. Wahrscheinlich ist daher eine der Säuren, welche in den Salzen des Blutroths enthalten ist, mit dem Metalloxyd verbunden. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist schwierig zu erklären, weil sie Gemenge zu seyn scheinen, und ich werde beim Verhalten der Eisensalze gegen Eiweiss und Blutroth, und bei der Untersuchung des Blutroths auf diese Verbindungen zurückkommen. Ich mache nur noch darauf aufmerksam, dass es nach diesen Versuchen sehr wahrscheinlich ist, dass das Blutroth eine Verbindung eines Eisenoxydsalzes mit den organischen Bestandtheilen des Eiweisses ist.

Essigsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffssäure, in kleiner Menge, lösen den Niederschlag mit brauner Farbe auf; ein Ueberschuss der beiden letzten Säuren giebt keine klare Auflösung. Kaustisches Kali und Ammoniak lösen den Niederschlag mit brauner Farbe. In einer Auflösung des Blutlaugensalzes erfolgt keine Auflösung des Niederschlages; eine braunrote Substanz bleibt

zurück, und wenn man den Niederschlag in Essigsäure auflöst, so wird durch Blutlaugensalz eine braunrothe Verbindung ausgeschieden. Die Auflösung des phosphorsauren Natrons löst den Niederschlag nicht auf, die Auflösung desselben aber in Essigsäure giebt mit diesem Salze keinen Niederschlag, sondern eine gelbliche Flüssigkeit. Die Auflösung von Jodkalium löst den Niederschlag nicht auf, und die Auflösung desselben in Essigsäure wird durch Jodkalium gelbroth gefällt. Die Auflösung des Niederschlages in Essigsäure wird durch Hydrothionammoniak gelb gefällt, durch Schwefelwasserstoff brauner als früher gefärbt, ohne Fällung.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist braun; wenn Blutroth zuvor so lange hinzugesetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Diese braune Auflösung reagirt neutral, enthält viel Schwefelsäure, und außerdem Kupferoxyd, Eisens, Alkalien, Erden und organische Bestandtheile. Kaustisches Kali verändert die Flüssigkeit nicht; Ammoniak bewirkt einen grünlichen Niederschlag; Blutlaugensalz färbt die Flüssigkeit braunroth; phosphorsaures Natron giebt einen geringen weisslichen Niederschlag, und Jodkalium ebenfalls, aber stärker; Schwefelsäure und Essigsäure bewirken keine sichtbare Veränderung, Oxalsäure aber einen weisslichen Niederschlag; Schwefelwasserstoff erzeugt eine bräune Färbung, aber keinen Niederschlag; salpetersaurer Baryt erzeugt einen starken weissen Niederschlag.

Aus diesen Versuchen folgt, dass Blutroth und schwefelsaures Kupferoxyd verschiedene Niederschläge bilden, dass beim Ueberschuss von schwefelsaurem Kupferoxyd eine unlösliche Verbindung entsteht, welche Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältnisse eines neutralen Salzes enthält, und dass sich beim Ueberschuss des Blutroths in der abfiltrirten Flüssigkeit eine grosse Menge Schwefelsäure findet. Diese Versuche zeigen ferner, dass

diese ungelöste Verbindung durch mehrere Säuren und Alkalien aufgelöst wird, und daß das Kupfer in diesem Niederschlage, so wie in der Auflösung, nicht mit den gewöhnlichen Hülsmitteln, sondern erst nach Zerstörung der organischen Substanz nachgewiesen werden kann.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Speichelstoff.

Setzt man zu der Auflösung des Speichelstoffs in Wasser eine Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so entsteht ein grüner Niederschlag.

Der Niederschlag ist in Essigsäure, Chlorwasserstoff-säure und Schwefelsäure mit sehr hellgrüner Farbe auflöslich. Oxalsäure zersetzt den Niederschlag und bildet einen starken grünlichweissen Niederschlag.

Die Auflösung des Niederschlags in Essigsäure wird durch kaustisches Kali violett, indem sich weiße Flocken ausscheiden, und durch Ammoniak blau. Blutlaugensalz bildet einen braunrothen Niederschlag, phosphorsaures Natron eine geringe hellgrüne Fällung, und Jodkalium eine gelbe Auflösung mit einem geringen gelben Niederschlage. Schwefelwasserstoff gibt eine braune Fällung, die nach längerem Stehen nur sehr wenig sich färbt und einen geringen Niederschlag bildet. Hydrothionammoniak gibt eine braune Farbe, welche allmälig grün wird, und alsdann einen braunen Niederschlag allmälig absetzt. Salpetersaurer Baryt gibt keinen Niederschlag.

Die abfiltrirte Flüssigkeit ist neutral und von grüner Farbe. Kaustisches Kali, kaustisches Ammoniak, Blutlaugensalz, phosphorsaures Natron und Jodkalium, Schwefelwasserstoff und Hydrothionammoniak, verhalten sich hier eben so, wie gegen die Auflösung des Niederschlags in Essigsäure. Oxalsäure färbt die Flüssigkeit nicht. Salpetersaurer Baryt gibt einen starken weißen Niederschlag.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass Speichelstoff

und schwefelsaures Kupferoxyd zwei Verbindungen hier eingehen, von denen die eine löslich, die andere unlöslich ist. Beide enthalten Kupferoxyd. Da die unlösliche Verbindung sich in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure löst, so kann das schwefelsaure Kupferoxyd überall, wo Speichelstoff und diese Säuren sich vorfinden, allgemeine Wirkungen hervorbringen, z. B. im Magen, wirkt aber auch ohne diese, da ein Theil an und für sich schon löslich ist. Zur Auffindung des Kupfers, und insbesondere zur Bestimmung der Menge desselben, ist hier, wie in den obigen Verbindungen, zuerst nothwendig, die organischen Bestandtheile zu zerstören, da die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer sich hier ganz anders verhalten, wie gegen einfache Verbindungen des Kupferoxyds mit Säuren.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Osmazom.

Das Osmazom wurde aus dem Rindfleische durch Kochen, Eindampfen und Behandlung mit absolutem Alkohol erhalten. Die wässrige Auflösung bildet mit der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds eine hellgrüne Flüssigkeit, ohne Trübung und Niederschlag. Bei längerem Stehen scheidet sich allmälig ein graubrauner Niederschlag in geringer Menge aus, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure u. s. w. auflöst.

Diese hellgrüne Flüssigkeit wird durch kaustisches Kali violett gefärbt, unter Ausscheidung einiger braunlich-weißer Flocken allmälig braun, und durch kaustisches Ammoniak heller von Farbe, unter Ausscheidung eines weißen flockigen Niederschlages. Die Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure färben die Auflösung hellgelb, die Essigsäure grünlichgelb, und die Oxalsäure verändert die Farbe nicht. Hydrothionammoniak bewirkt eine braunrothe klare Auflösung, welche allmälig grün wird, Schwefelwasserstoff giebt dagegen eine gelbliche Auflösung und einen braunrothen Niederschlag, welcher Kupfer und or-

ganische Bestandtheile enthält. Blutlaugensalz giebt einen voluminösen rothbraunen Niederschlag. Jodkalium färbt blos die Auflösung dunkler grün, und phosphorsaures Natron blaßgrün.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Verbindungen, welche Osmazom und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, in Wasser auflöslich sind, und dass diese Verbindungen sich gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer eigenthümlich verhalten, und sich sowohl von den Kupfersalzen, als auch von den Verbindungen mit Eiweissstoff u. s. w. in dieser Beziehung unterscheiden. Das Kupfer kann in dieser Mischung nur nach Zerstörung der organischen Substanzen nachgewiesen werden.

Im Magen also, und überall, wo Osmazom sich findet, geht das schwefelsaure Kupferoxyd mit demselben lösliche Verbindungen ein, und kann auch ohne freie Säuren allgemeine Wirkungen hervorbringen. Es unterscheidet sich dieses Salz mithin von dem essigsauren Bleioxyde.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Verdauungsstoff.

Die künstliche sogenannte Verdauungsflüssigkeit durch Digeriren der Schleimhaut des Kälbermagens mit Chlorwasserstoffsaure und Wasser erhalten, giebt mit der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds keinen Niederschlag, sondern eine grüne Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit wird durch kaustisches Kali rosenroth gefärbt, unter Ausscheidung von einigen weissen Flocken, durch kaustisches Ammoniak blau und allmälig violett, indem ebenfalls weisse Flocken sich ausscheiden. Blutlaugensalz giebt einen voluminösen Niederschlag von brauner Farbe, Jodkalium ebenfalls von gelbrother Farbe, phosphorsaures Natron eine hellblaue Färbung mit geringer Trübung, welche erst spät einen hellblauen Niederschlag bildet. Schwefelwasserstoff färbt die Flüssigkeit braun ohne Niederschlag, Hydrothionammoniak dagegen be-

wirkt einen braunen Niederschlag, welcher Kupfer und zugleich organische Substanzen enthält.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das schwefelsaure Kupferoxyd mit der Verdauungsflüssigkeit lösliche Verbindungen eingeht, und dass diese, wenn sie im Magen gebildet werden, allgemeine Wirkungen hervorrufen können. Es folgt aus diesen Versuchen ferner, dass das Kupfer in dieser Mischung nicht, wie in dem Kupfersalze, durch die gebräuchlichen Reagentien erkannt werden kann, und dass es immer nur in Verbindung mit organischen Bestandtheilen gefällt wird. Das Kupfer kann man daher nur nach Zerstörung der organischen Substanzen mit Sicherheit erkennen, ausscheiden und der Menge nach bestimmen.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Leim.¹⁾

Der reine Leim aus der Hausenblase, dem Fleische, dem Tischlerleim u. s. w. verhält sich ganz gleich. Durch absoluten Alkohol rein dargestellt und in Wasser aufgelöst, giebt dieser Leim mit dem schwefelsauren Kupferoxyd in Wasser lösliche Verbindungen von grüner Farbe, ohne dass sich ein Niederschlag oder eine Trübung bei der Mischung bildet.

Die Auflösung wird durch kaustisches Kali violett, durch kaustisches Ammoniak blau, durch Schwefelwasserstoffgas und Hydrothionammoniak braun, und allmälig grün gefärbt, nicht gefällt, durch Blutlaugensalz rothbraun gefällt, durch Jodkalium braungelb niedergeschlagen, und durch phosphorsaures Natron nicht gefällt.

Der Leim aus den permanenten Knorpeln, das Chondrin¹⁾, zeigt einige Verschiedenheiten. Durch 24 stündiges Kochen mit Wasser aus den Rippenknorpeln des

1) Ueber die Structur und die chemischen Eigenschaften der thierischen Bestandtheile der Knorpel und Knochen, von J. Müller in Poggendorff's Annalen der Chemie und Physik, 1836, No. 6.

Menschen dargestellt, und durch absoluten Alkohol aus der wässrigen Auflösung ausgeschieden, bildet er eine weisse zähe Masse, welche, *frisch* gefällt, sich in *kaltem Wasser* auflöst, eben so wie der gewöhnliche Leim, wenn dieser auf dieselbe Weise und frisch bereitet ist. An der Luft getrocknet, wird das Chondrin gelbbraun, quillt in kaltem Wasser auf, löst sich darin auf, aber viel schwerer als vorher, und löst sich leicht in heißem Wasser. Der gewöhnliche getrocknete Leim ist zwar ebenfalls in kaltem Wasser, aber viel weniger löslich. Dieser Leim verhält sich gegen Essigsäure, essigsaures Bleoxyd, Eisenchlorid u. s. w. ganz so, wie es von Müller angegeben ist.

Setzt man zu der wässrigen Auflösung des Chondrins sehr wenig schwefelsaures Kupferoxyd, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich beim Umschütteln wieder auflöst. Setzt man mehr schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Umschütteln nicht auflöst, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsaure verschwindet, aber nicht durch Essigsäure aufgelöst wird. Setzt man sehr wenig Chondrinauflösung zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so verschwindet der zuerst entstandene Niederschlag beim Umschütteln.

Die Menge dieses Niederschlages ist sehr gering, von grüner Farbe, löst sich in Essigsäure nicht, wohl aber in Chlorwasserstoffsaure, wenn man diese in grosser Menge hinzusetzt. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsaure wird durch kaustisches Kali violett, durch kaustisches Ammoniak blau, durch Jodkalium dunkelgelb, durch Hydrothionammoniak braun und nachher grün gefärbt, aber ohne eine Trübung und ohne einen Niederschlag zu bilden, wenn die Auflösung verdünnt ist.

Die abfiltrirte verdünnte Flüssigkeit ist grünlich von Farbe, wird durch kaustisches Kali violett, durch Ammoniak blau, durch Blutlaugensalz braun, durch Jodkalium hellgelb, durch Schwefelwasserstoff und Hydrothion-

ammoniak braun gefärbt, ohne sich zu trüben oder einen Niederschlag zu bilden. Essigsäure dagegen bewirkt einen weissen Niederschlag.

Da diese beiden Leimarten wahrscheinlich gar nicht im Magen vorkommen, sondern erst durch Kochen aus den Leim gebenden Geweben gebildet werden, so haben obige Thatsachen für die Wirkungen des schwefelsauren Kupferoxyds auf den thierischen Organismus nur Werth, in sofern diese Leimarten als Nahrungsmittel im Magen vorkommen.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Faserstoff.

Die Versuche über das Verhalten des Faserstoffes haben zu keinen entscheidenden Resultaten geführt.

Der Faserstoff, durch Schlagen des Blutes erhalten, und durch Waschen mit destillirtem Wasser rein dargestellt, wurde in eine Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gelegt. Es entstand dadurch eine blaulichgrüne Färbung desselben. Durch anhaltendes Waschen mit destillirtem Wasser wurde der Faserstoff wieder fast ganz weiss, blieb nur etwas grünlich. Er verhält sich ganz wie Faserstoff, und durch Reagentien war keine Spur im Kupfer zu finden. Durch kaustisches Kali entsteht keine violette, sondern eine schwach braune Flüssigkeit, und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, entsteht kaum eine bemerkbare braune Färbung. Es verbindet sich demnach der Faserstoff im geronnenen Zustande wahrscheinlich nicht mit dem schwefelsauren Kupferoxyde.

Löst man dagegen den Faserstoff in kaustischem Kali auf, und setzt zu der Auflösung schwefelsaures Kupferoxyd, so scheidet sich zuerst Kupferoxydhydrat aus, und es erfolgt sehr bald eine dunkelviolette Auflösung ohne allen Niederschlag. Auf diese Weise geht also das schwefelsaure Kupferoxyd eine Verbindung mit dem Faserstoff ein, auf ganz ähnliche Weise, wie Eiweiss und kausti-

sches Kali das Kupferoxydhydrat mit violetter Farbe auflösen. Hier ist es aber nicht erwiesen, daß der Faserstoff durch die Behandlung mit kaustischem Kali keine Veränderung erlitten hat.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Schleim.

Das Verhalten des Schleims gegen schwefelsaures Kupferoxyd zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt.

Der Schleim der Nase wurde mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen, und dann in eine verdünnte Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds geschüttet. Es erfolgte hier keine sichtbare Veränderung, als nur eine sehr hellblaue Färbung, welche entweder von einer chemischen Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds oder vom Einsaugen desselben herrühren konnte. Der so behandelte Schleim wurdefiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt eine unbeträchtliche Menge einer organischen Substanz, so daß ein Theil des Schleims durch Einwirkung des schwefelsauren Kupferoxyds eine lösliche Verbindung, welche Kupfer chemisch gebunden enthielt, eingegangen war. Der sorgfältig ausgewaschene Schleim war fast weiß von Farbe und gab beim Verkohlen einen Rückstand, welcher Kupfer enthielt. Den Gehalt an Kupfer erkennt man hierin sehr leicht auf die oben angeführte Weise durch kaustisches Kali, welches eine vollkommene, schwach violett gefärbte Auflösung giebt. Essigsäure löst dagegen diese Verbindung nicht auf, sondern vermehrt die Undurchsichtigkeit. Schwefelsäure und Salzsäure bilden eine opalisirende Auflösung, aus welcher sich allmälig ein weißer Körper absetzt.

Es folgt aus diesen Versuchen, daß der Schleim, mit einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gemischt, zwei Verbindungen eingeht, von denen die eine sich in Wasser löst, und die andere in Wasser ungelöst bleibt,

und dass diese unlösliche Verbindung sich in Essigsäure nicht auflöst, und mit Salzsäure eine opalisirende Flüssigkeit, keine vollkommene Auflösung giebt.

Im Magen, Darmkanal überhaupt u. s. w. bleibt also das schwefelsaure Kupferoxyd zum Theil in einer unge lösten Verbindung, und kann als solche nicht resorbirt werden.

XI. Vorläufige Bemerkungen über die Bestandtheile des Meerwassers, besonders in Rück sicht auf den Gypsgehalt desselben; von P. A. v. Bonsdorff.

Durch meinen Aufenthalt auf der kleinen Insel Helgoland in der Nordsee im J. 1834 bin ich auf einige Versuche geführt, welche Veranlassung zu einer genaueren Analyse des Meerwassers geben dürften. Für den Augenblick beschränke ich mich auf folgende vorläufige Mittheilung.

Es wird vielleicht bekannt seyn, dass bei Helgoland Versteinerungen von Holzstücken und verschiedenen thierischen Körpern in Menge vorkommen, die aus Schwefelkies bestehen. Man findet diese in einem bituminösen Mergelschiefer, welcher nicht weit von der Insel am Meeresboden, oder an Klippen, die zur Zeit der Ebbe zugänglich sind, vorkommt. Da man aus den versteinerten Holzstücken, welche sehr oft mehr oder weniger von der Kohle des Holzes, oder von dem Holze in einem braunkohleähnlichen Zustande enthalten, ersehen kann, dass der Proces der Versteinerung noch heut zu Tage immer fortschreitet, so wurde ich veranlaßt, eine Erklärung dieser Umwandlung zu versuchen. Es schien mir dann natürlich oder wenigstens höchst wahrscheinlich, dass

der Schwefelkies durch Zersetzung des Gypses (oder schwefelsaurer Salze überhaupt) im Meerwasser auf die Weise entstehe, dass der Kohlenstoff aus den organischen Körpern sich mit dem Sauerstoff der Schwefelsäure zu Kohlensäure verbinde, und diese letztere sich mit der Kalkerde (oder der Base irgend eines anderen vorhandenen schwefelsauren Salzes) vereinige, während der frei gewordene Schwefel mit dem in Mergel vorhandenen und durch das Bitumen reducire Eisen den Schwefelkies bilde, welcher dann an die Stelle des organischen Körpers trete und dessen Form behalte¹).

Bei dieser Ansicht war es wesentlich zu wissen, was für ein schwefelsaures Salz, oder was für schwefelsaure Salze sich wirklich im Meerwasser vorfinden. Hiebei schien es mir nun, dass der Gypsgehalt desselben, wenn wir Bouillon-Lagrange's und Vogel's, so wie Laurens's²⁾ Analyse des Wassers aus dem Mittelländischen Meere berücksichtigen, — denn an neueren Analysen des Wassers aus dem Atlantischen Ocean fehlt es meines Wissens, — zu unbedeutend sey, um die Quelle der

1) Auf der Versammlung deutscher Naturforscher in Bonn, im J. 1835, habe ich in der Section für Mineralogie und Geologie Gelegenheit genommen, über diese Schwefelkiesbildung bei Helgoland zu sprechen, und meine Ansicht über die Entstehung derselben vorzutragen. Später, und zwar ganz neuerlich, habe ich in einer Abhandlung: *Neue Schwefelkiesbildung*, von J. Nöggerath und G. Bischof (in diesen Ann., Bd. XXXVIII S. 407) die Beschreibung eines ähnlichen Phänomens und eine ähnliche Erklärung desselben gefunden. Durch diese Abhandlung bin ich auch an ältere Beobachtungen und Versuche zur Hervorbringung von Schwefelkies auf künstlichem Wege erinnert worden, die Prof. Bischof früher veröffentlicht hat, die mir aber bei meinem Besuch auf Helgoland i. J. 1834 nicht bekannt waren. Ich denke übrigens künftig ausführlichere Bemerkungen, sowohl über die Bildung als über die Zersetzung dieser Schwefelkies-Versteinерungen, mitzutheilen.

2) Diese Chemiker fanden 0,015 Th. Gyps in 100 Th. Wasser.

genannten Schwefelkiesformationen seyn zu können. Zwar könnte man den Schwefelkies aus einer Zersetzung von schwefelsaurer Bittererde (von der die oben genannten Analysen eine ziemlich bedeutende Menge angeben), oder von schwefelsaurem Natron (falls dieses Salz, wie Marce^t¹) gefunden zu haben glaubt, im Meerwasser befindlich seyn sollte) vielleicht noch leichter herleiten; allein es schien mir doch der Mühe werth, zu untersuchen, ob nicht der Gehalt an Gyps zu gering angegeben, und folglich der an den andern Salzen, nach der gewöhnlichen Methode, wo man das Meerwasser durch Wärme abdampft, unrichtig gefunden worden sey.

Aus diesem Grunde habe ich es für das Zweckmäßigste gehalten, das Meerwasser in gewöhnlicher Temperatur durch trockne Luft in der Evaporationsglocke²) über Schwefelsäure abzudampfen. Vom Nordseewasser, welches ich im August 1835 unfern Helgoland bei nordwestlichem Winde³) auf Krüge hatte abziehen lassen, wurden demnach 2043,0 Gramm (5 Pfund 8,5 Unzen Medicinal-Gewicht) in der Evaporationsglocke abgedampft, und zwar in einer Schale, welche ungefähr das Drittel von dieser Portion auf einmal aufnehmen konnte. Das Abdampfen dauerte acht bis neun Monate, wo dann der ganze Vorrath auf eine trockne Masse theils wasserhal-

1) Marce^t fand in 100 Wass^r:

Chlornatrium	2,6660
Schwefelsaures Natron	0,4660
Chlorkalium	0,1232
Chlormagnesium	0,5154
	3,7646

2) Ann. Bd. XV S. 604.

3) Vielleicht ist die Bemerkung nicht überflüssig, dass in dieser Zeit nordwestliche Stürme geherrscht hatten, so dass man also bei Helgoland das Meerwasser so unvermengt als möglich und frei von einer Beimischung des süßen Wassers der Elbe erhalten musste.

tiger, theils verwitterter Salze reducirt war, deren Gewicht 79,615 Gramm betrug.

Als die trockne Salzmasse mit einer passenden Menge destillirten Wassers behandelt wurde, löste sie sich natürlicherweise grösstentheils auf; allein eine bedeutende Menge kleiner Krystalle, die durch ihre Form meine Aufmerksamkeit erregten, blieb ungelöst. Ich sammelte sie, nachdem sie abgespült worden, und erkannte sie nun, an ihrer Krystallform, ihrem Blätterdurchgange u. s. w., für lauter Gypskrystalle. Diese Krystalle hielten 3 bis 3,5 Millimeter in Länge und 1 bis 2 Millim. in Breite, und sie besaßen die Form von Haüy's *Chaux sulfatée trapezienne*¹⁾; es waren ihrer im Ganzen etwa achthundert, und ihr Gewicht betrug 2,140 Grm. Außerdem hatte sich auch eine kleine Portion Gyps, nämlich 0,045 Grm., in pulverförmigem Zustande abgeschieden.

100 Theile Meerwasser haben also gegeben 3,896 Th. salzige Bestandtheile und 0,107 Th. Gyps mit Krystallwasser, oder 0,085 Th. im wasserfreien Zustande.

Die quantitative Analyse der Salzmasse habe ich noch nicht vorgenommen, indes scheint mir schon die oben angeführte Beobachtung in sofern nicht ohne Interesse, als sich vorläufig daraus folgende Resultate herleiten lassen:

1) Angenommen, dass die allmäliche Abdampfung bei gewöhnlicher Temperatur die Bestandtheile des Meerwassers in ihren natürlichen Verbindungen wieder gebe, oder dass sie wenigstens frei sey von den störenden Wirkungen, welche die erhöhte Temperatur bei der gewöhnlichen Abdampfungsmethode des Wassers hervorbringt; so findet man im Wasser des Oceans eine bedeutende Menge Gyps (etwa drei Achtel von dem, was das Wasser im Maximo zu lösen vermag), und folglich auch die

1) Siehe auch den Atlas zu Naumann's Mineralogie, Taf. XXV Fig. 435.

übrigen Bestandtheile zu anderen Verbindungen vereint, als man bisher angegeben hat.

2) Bei Analysen von Mineralwässern, Salzsoolen, Wässern aus Salzseen u. s. w. wird ohne Zweifel das Abdampfen in trockner Luft die zweckmäfsigste Methode seyn, der natürlichen Zusammensetzung so nahe als möglich auf die Spur zu kommen, und sie wird auch den Vortheil gewähren, dass die verschiedenen Salze dabei grössttentheils durch die Krystallisation von einander getrennt werden können. Wird die Schwefelsäure hiebei oft gegen frische concentrirte vertauscht, so dauert auch das Abdampfen nicht gar so lange, besonders bei Mineralwässern, die an salzigen Bestandtheilen reich sind.

3) Die Bildung des krystallirten Gyps durch allmäliges Abdampfen des Meerwassers scheint in geologischer Hinsicht merkwürdig, indem man daraus das Vorkommen loser Gypskrystalle in den neptunischen oder wenigstens den Alluvialformationen herleiten kann. So z. B. erinnere ich mich, in der Gegend von Oxford lose Gypskrystalle von gleicher Form mit den oben beschriebenen häufig in Thonlagern vorkommend gesehen zu haben.

Dass auch isolirte Gypskrystalle häufig auf die Art entstehen, dass das aus der Verwitterung von Schwefelkies entstandene schwefelsaure Eisenoxydul durch kohlensauren Kalk zersetzt wird, widerlegt nicht die eben dargelegte Ansicht. Die erste Bildungsweise gehört ohne Zweifel in die Zeit der neptunischen Umwälzungen unserer Erde; diese fällt in die neueste Zeit und ist heut zu Tage sehr allgemein.

Uebrigens will ich zum Schluss noch bemerken, dass vergleichende Abdampfungen in trockner Luft von Lösungen verschiedener Salze gewiss über den wirklichen Zustand der im Meerwasser enthaltenen Verbindungen Aufschluss geben würden; eine Untersuchung, welche ich bei Gelegenheit vorzunehmen gedenke.

XII. Einfluss des Luftdrucks auf den Meerespiegel.

Bekanntlich hat der schwedische Hydrograph Schulten schon i. J. 1806 an der Ostsee die Beobachtung gemacht, dass die Veränderungen im Wasserstande unverkennbar mit denen des Luftdrucks im Zusammenhange stehen, und zwar so, dass wenn letzterer steigt der erstere sinkt, und umgekehrt ¹⁾.

Dasselbe hat kürzlich Hr. Daussy im Hafen *Lorient* (an der Westküste Frankreichs) bestätigt gefunden. Hundert und funfzig Bestimmungen des mittleren Meeresspiegels (Mittel aus zwei einander folgenden Fluthhöhen und dem dazwischen liegenden Ebbestande) mit den gleichzeitig beobachteten Barometerständen lieferten ihm folgende Beziehung zwischen beiden:

Barometerstand:	0 ^m ,7457	Mittl. Meeresspiegel:	3 ^m ,597
- - -	0 ,7529	- - -	2 ,926
- - -	0 ,7565	- - -	2 ,854
- - -	0 ,7605	- - -	2 ,796
- - -	0 ,7652	- - -	2 ,257

Den Barometerstand mit p bezeichnet, stellt er hie-nach folgende Formel für das mittlere Niveau auf:

$$N = 2^m,823 - 15,5(p - 0^m,76).$$

Um den directen Einfluss der Winde von denen des veränderlichen Luftdrucks zu trennen, macht Hr. D. eine zweite Zusammenstellung, bei der er bloß die bei schwachen Winden beobachteten Barometerstände in Betracht zieht. Diese giebt ihm den Coëfficienten 12,3 statt 15,5; eigentlich sollte er 13,3 seyn, d. h. das spec. Gew. des Meerwassers gegen das des Quecksilbers = 1; frühere Beobachtungen in Brest gaben 14,7. — Was die Winde betrifft, so haben nur die starken und heftigen einen Einfluss auf den Meeresspiegel, und zwar wirken, wegen der Lage von Lorient an einer Westküste, die Nord- und Nordostwinde senkend, und die West- und Südwestwinde hebend auf den Wasserstand. Der Betrag dieser Senkung und Hebung ist drei Zoll. — Noch hat Hr. D. gefunden, dass die Grösse der Fluth (des Unterschiedes zwischen dem höchsten und tiefsten Wasserstande) keinen Einfluss hat auf den mittleren Wasserstand (*Ann. de chim. et de phys. T. LXII p. 304*).

1) Gilb. Annal. Bd. XXXVI S. 314.

XIII. *Veränderte Construction des Geothermometers, und Temperaturbestimmungen in dem Bohrschacht zu Pitzpuhl; von G. Magnus.*

Hr. C. v. Wulffen hat auf seinem Gute *Pitzpuhl* bei *Burg*, zwei Meilen von Magdeburg und etwa eben so weit vom rechten Elbufer entfernt, ein Bohrloch getrieben, in der Erwartung einen artesischen Brunnen zu erhalten. Diese Erwartung ist leider nicht in Erfüllung gegangen, wiewohl das Bohrloch die Tiefe von 591' erreicht hat; vielleicht aber ist es nicht ohne Interesse, die Schichtungen kennen zu lernen, welche bei dieser Bohrung sich fanden. Ich führe sie hier so an, wie sie Hr. v. Wulffen mir mitgetheilt hat, und Hr. v. Dechen sie zusammenzustellen die Güte hatte. Es fand sich nämlich bis zur Tiefe

von	7'	sandiger Lehm Boden	
-	7' bis $49\frac{1}{2}'$	dunkelblauer Thonmergel	Diluvial-
-	$49\frac{1}{2}'$ - 148'	Granit und andere Geschiebe in Sand und Thonmergel	Formation
-	148' - 398'	hell- und dunkelblauer Thon- mergel und Thon mit <i>Schwe- felkies-Nieren</i> , unterbrochen durch ein, Muscheln ¹⁾ füh- rendes, Sand- und einige braunkohle schwache Kalk-Lager.	Tertiäre Bildung. Braunkoh- lengebirge
-	398' - 471'	weisser und brauner Sand	
-	471' - 491'	dunkelblauer Thonmergel	
-	398' - 471'	rother Thonmergel, mit La- gern von weissem thonigen Kalkstein, dichtem festen Kalkstein, rothem Sand und blauem festen Thonmergel	muthmafs- lich bunte Sandstein- Formation (Thüringer Flötze- birge)

1) Die Muscheln waren nicht zu erkennen.

Von 589' war die erbohrte Masse grünlich, und Hr. v. Wulffen hielt dieselbe für grünen Sand, doch war dieser, wegen des Nachfallens aus dem Bohrloche und des Schlammes, nicht mehr mit Bestimmtheit zu erkennen. Der grüne Sand würde es wahrscheinlich machen, dass auch noch alle über ihm befindliche Schichten der Tertiärformation angehörten; doch haben andererseits die erbohrten Proben des rothen Thonmergels so vollständig das Ansehen des Schieferlettens aus dem bunten Sandstein, oder des Mergels aus dem Keuper, dass es keinem Zweifel zu unterliegen scheint, dass derselbe einer dieser Formationen angehört.

Der Bohrpunkt liegt bereits an dem Rande des mit losen Massen bedeckten Tieflandes, aus welchem nur an ganz vereinzelten Punkten ältere Gebirgsarten hervorragen, und nicht allein aus diesem Grunde sind die Resultate von grossem Interesse, sondern auch besonders wegen der eigenthümlichen Beschaffenheit der in einem grösseren Zusammenhange sich verbreitenden Gebirgsglieder. Es ist nur nöthig daran zu erinnern, dass der Bohrpunkt nur etwa 2 Meilen, in nordöstlicher Richtung, von der bei Magdeburg vorkommenden Grauwacke und dem auf ihrer Südwestseite angelagerten Rothliegenden sich befindet, um sogleich die Vorstellung hervorzurufen, dass die durchbohrten Schichten dem nordöstlichen Gehänge dieses Grauwacken-Rückens angehören, von welchem kaum sonst Spuren bekannt sind. Zu diesen Spuren ist etwa der Gyps am rechten Ohreufner bei Vahldorf, zwischen Althaldensleben und Wollmirstädt, zu rechnen, dessen Beschaffenheit aber auch über die damit verbundenen Schichten kein Licht zu verbreiten im Stande ist¹⁾). Er liegt der Grauwacke sehr nahe, und zeigt, dass deren Gränze steil gegen Nordost in die Tiefe setzt; während ihre horizontale Erstreckung gänzlich der in einem so grossen

1) Fr. Hoffmann, Beiträge zur Kenntniß der geognostischen Verhältnisse von Norddeutschland, S. 94.

Theile von Deutschland und selbst von Europa herrschenden nordwestlichen Richtung zugehört.

Die südöstliche Fortsetzung des Rothliegenden und der Grauwacke von Magdeburg aus ist gänzlich unterbrochen durch das Elbthal; die mächtig sich gegen Süd erstreckenden losen Massen lassen nichts weiter davon erscheinen.

Das nächste feste Gestein von Pitzpuhl aus in dieser, beinahe südlichen Richtung, ist der Sandstein von Gommern, Plötzky und Pretzin (Fr. Hoffmann, Beiträge zur Kenntniß der geogn. Verh. Norddeutschlands, S. 73), der sich zwar dem auf dem linken Ufer bei Salze vorkommenden bunten Sandstein in seiner Lage am meisten anschließt, aber es seiner Beschaffenheit nach ungewiß läßt, welcher Formation er zugerechnet werden müsse.

Bei so unvollständigen Andeutungen der Schichtenfolge auf dem Nordost-Abhange des Grauwackenrückens von Magdeburg, ist es höchst wichtig und lehrreich, aus den Arbeiten von Hrn. v. Wulffen die wahrscheinliche Verbreitung der Thüringer Flötzreihe unter Diluvium- und Tertiärschichten zu erkennen; und vielleicht findet derselbe einen Ersatz für seine Bemühungen in dem Bewußtseyn, die Kenntniß von den, unter diesem mit Sand bedeckten Lande noch vorhandenen Gebirgsformationen auf diese Weise gefördert zu haben.

Aufgefordert durch Hrn. v. Wulffen, habe ich am 14. Sept. d. J. die Temperatur in dem Bohrloche zu Pitzpuhl untersucht. Ich bediente mich hierzu des für diesen Zweck von mir angegebenen Geothermometers, dessen Beschreibung sich in diesen Annalen, Bd. XXII S. 136, findet, und mittelst dessen ich die Bestimmung der Temperatur in dem zu Rüdersdorf bei Berlin angelegten 880' tiefen Bohrloche unternommen habe, deren Resultate a. a. O., so wie in denselben Annalen, Bd. XXVIII S. 233, mitgetheilt sind. Seit jener Zeit hat

das Instrument noch eine Veränderung erfahren. Die zwar keine wesentliche ist, da sie nur dazu dient, das-selbe auf eine bequemere Art mit Quecksilber zu füllen, durch welche es aber ungleich leichter zu handhaben und selbst für ungeübte Hände anwendbar geworden. Die Röhre des Geothermometers ist nämlich oben offen und in eine feine Spitze ausgezogen. Durch diese Oeffnung wird vor dem Versuche das ganze Instrument mit Queck-silber gefüllt. Wird es alsdann einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt Quecksilber heraus, und wenn hiernach das Thermometer in dieselbe Temperatur mit einem gewöhnlichen Thermometer gebracht wird, so er-giebt sich aus dem Unterschiede der Anzeigen beider Thermometer die Temperatur, bis zu der das Geother-mometer erwärmt gewesen. Diese einzige Beobachtung, die anzustellen nöthig ist, lässt sich, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, mit großer Genauigkeit und sehr schnell ausführen, indem man beide Instrumente in ein geräumiges Gefäß (etwa einen Eimer) mit Wasser taucht. Nur das Füllen des Instrumentes mit Quecksilber war bisher noch mit Unbequemlichkeiten verbunden; jetzt ist hierzu nichts nöthig, als dasselbe flach hinzulegen. Es ist nämlich um die Oeffnung des Rohrs ein kleines Ge-fäß von Glas geschmolzen, in dem sich ein wenig Queck-silber befindet, jedoch nur so viel, dass die zur Seite gebogene Spitze des Rohrs stets über die Oberfläche des Quecksilbers hervorragt, so lange sich das Instrument in senkrechter Stellung befindet. Wenn daher in dieser Stellung Quecksilber bei eintretender Erwärmung aus der Spitze heraustritt, so fällt dies herab, und kann bei Ab-kühlung des Instrumentes nicht wieder in dasselbe zurücktreten. Wird aber das Instrument geneigt und na-mentlich in eine horizontale Lage gebracht, so taucht die Spitze in das Quecksilber ein. Um daher das Thermome-ter vor dem anzustellenden Versuche mit Quecksilber zu füllen, braucht man es nur mit der Hand zu erwärmen, bis

das Quecksilber aus der Spitze herausfliesst und das ganze Rohr erfüllt, worauf man es in horizontaler Lage abkühlt, was am leichtesten geschieht, indem man es in ein Gefäß mit kaltem Wasser legt. Zieht sich alsdann durch die Abkühlung das Quecksilber in der Kugel zusammen, so folgt das Quecksilber aus dem, um die Spitze befindlichen Glasgefäß, und das Thermometer bleibt in dieser Lage bei jeder Temperatur ganz mit Quecksilber gefüllt. Wird nun das so bis zur Spitze gefüllte Thermometer in senkrechter Stellung in das Bohrloch hinabgelassen, so nimmt dasselbe die höhere Temperatur an, und es fliesst Quecksilber bei der Erwärmung aus. Bei dem Hinaufziehen kühlt sich dasselbe ab, jedoch ohne dass Quecksilber wieder durch die Oeffnung der Spitze zurücktritt. Bringt man daher das Thermometer in dieselbe Temperatur mit einem gewöhnlichen Thermometer, so kann man beobachten, welchen Stand bei niederer Temperatur *die* Menge von Quecksilber einnimmt, welche bei der höheren Temperatur, der das Thermometer ausgesetzt gewesen, dasselbe ganz erfüllte, woraus sich diese höhere Temperatur leicht bestimmen lässt, wie an dem angeführten Orte gezeigt worden. Es ist für diese Bestimmung gleichgültig, ob die bei der Abkühlung in dem Thermometer befindliche Menge von Quecksilber grösser oder geringer als die ursprünglich für die Theilung des Thermometers angewandte Quantität ist, nur wird in dem einen Falle das Thermometer einen höheren, und in dem andern einen niedrigeren Stand haben, als das nach derselben Skale getheilte gewöhnliche Thermometer, mit welchem es in dieselbe Temperatur gebracht wird.

Als die Spitze des Rohrs mit dem kleinen Glasgefäß umgeben wurde, glaubte ich anfangs, dass es möglich seyn würde, dies Gefäß zuzuschmelzen, und so den inneren Raum des Thermometers von der äusseren Luft ganz abzuschliessen. Als ich indessen das Instrument in einen gläsernen Compressions - Apparat brachte und

einem Drucke von mehreren Atmosphären aussetzte, fand ich, dass das Quecksilber in Folge dieses Druckes stieg. Bei den grossen cylinderförmigen Kugeln dieser Thermometer betrug dieses Steigen für den Druck von einer Atmosphäre etwa $\frac{1}{5}^{\circ}$ R. Offenbar rührte dasselbe davon her, dass das Glas der Thermometerkugel von außen stärker gedrückt wurde, als von innen. Es musste deshalb dafür gesorgt werden, dass der Druck, den das Instrument erfährt, wenn es unter Wasser hinabgelassen wird, von außen und von innen stets derselbe bleibe. Dieses wurde auf die Weise erreicht, dass oben an das, die Spitze umgebende Glasgefäß ein kurzes Stück eines sehr engen Rohres angeschmolzen wurde, das der Luft freien Zutritt zu dem inneren Theile des Thermometers gestattet, jedoch so eng ist, dass das in dem Glasgefäß befindliche Quecksilber nicht durch dasselbe ausfliesen kann. Wird nun das ganze Thermometerrohr durch eine kleine, unten offene Glasglocke bedeckt, so kann, wenn das Instrument senkrecht in Wasser hinabgelassen wird, die Luft unter der Glocke nicht entweichen, sondern sie wird nur zusammengedrückt. Das Wasser steigt in der Glocke zwar in die Höhe, kann indes den oberen Theil derselben nie erreichen, und daher nie bis zu der Oeffnung der feinen Röhre gelangen, da diese sich in dem höchsten Theile der Glocke befindet. Es wird deshalb niemals Wasser durch diese feine Röhre in das, um die Spitze befindliche Gefäß, oder gar in das Thermometer gelangen können.

Wurde das Thermometer, so vorgerichtet, in den Compressions-Apparat gebracht, so stieg es durchaus nicht, selbst wenn es einem Drucke von 18 Atm. ausgesetzt wurde. War indes das enge Rohr, durch welches die Luft unter der Glocke in Verbindung steht mit der im Thermometer befindlichen Luft, sehr eng, so stieg bei rascher Compression das Thermometer einen Augenblick, sank aber gleich darauf wieder auf seinen ursprünglichen Stand.

Stand. Es geht hieraus hervor, daß dies Rohr so eng seyn kann; daß die Luft sich nicht schnell genug durch dasselbe zu bewegen vermag; deshalb muß man, um das Instrument mit beliebiger Schnelligkeit in das Bohrloch hinablassen zu können, Röhren wählen, die nicht zu eng sind; dann aber findet man bei der schnellsten Compresion auch nicht die geringste Aenderung im Stande des Thermometers.

Mit dem so vorgerichteten Geothermometer wurden in dem erwähnten Bohrloche folgende Temperaturen gefunden:

bei 150' Tiefe	7°,9 R.
- 200 -	8 ,3 -
- 250 -	8 ,8 -
- 300 -	9 ,4 -
- 350 -	10 ,05 -
- 400 -	10 ,5 -
- 457 -	10 ,95 -

Bis zur Tiefe von 427' war der Bohrschacht ganz mit eisernen Röhren ausgesetzt. Als aber die Beobachtungen angestellt wurden, war der unter den Röhren befindliche Theil schon wieder so weit verschlammt, daß das Thermometer nur bis zu 457' hinabgelassen werden konnte. Die Zunahme der Temperatur ist in diesem Bohrschacht ziemlich regelmäſig 1° R. für jede 100'. Dabei reicht die tiefste Beobachtung mehr als 200' unter die Meeresfläche hinab; denn der Bohrpunkt liegt 111' über dem Nullpunkt des Pegels bei Magdeburg, das selbst etwa in gleicher Höhe über dem Meere mit Berlin liegt, dessen Höhe nach neueren Bestimmungen 108,5 rheinl. über der Ostsee ist ¹⁾.

Berlin, im December 1836.

1) Diese Annalen, Bd. XXXIX S. 216.

*XIV. Beobachtung am Spinngewebe und Mittel,
auf schwingenden Oberflächen die diesen pa-
rallelen Bewegungen sichtbar zu machen.
Aus einem Schreiben des Hrn. F. Strehlke
an den Herausgeber.*

— Im Sommer 1835 habe ich bemerkt, dass an bethau-ten Spinngeweben der Kreuzspinne die Radien des Ge- webes niemals Thautropfen zeigen, während die schlaf-fer gespannten Querfäden reichlich damit in regelmäsi- gen Zwischenräumen bedeckt sind. Diese Tropfen be- stehen aber nicht, wie man erwarten sollte, aus blosem atmosphärischen Wasser, sondern aus einer Verbindung desselben mit der klebrigen Flüssigkeit, woraus jene Querfäden bereitet sind. Uebergießt man ein Spinngewebe im Sonnenschein mit Wasser, so verbindet sich jene Feuchtigkeit sogleich mit dem anhaftenden Wasser, und schon nach einigen Minuten sind ganze Stellen des Gewebes mit einem zarten, nicht überall gleich durchsichtigen Häut- chen bedeckt. Man kann die durch den Niederschlag des atmosphärischen Wasserdampfs auf den Spinngewe- ben gebildeten Tropfen leicht in Fäden ausziehen, und ich habe mir auf diese Weise in das Ocular eines Fern- rohrs Fäden eingezogen, die bis jetzt, so viel sich be- merken lässt, keine Veränderung erlitten haben.

Eine zweite Bemerkung, schon im Jahre 1835 ge- macht, welche ich Ihrer gütigen Berücksichtigung empfehle, betrifft ein Mittel, die Richtung der Bewegung sichtbar zu machen, welche auf schwingenden Oberflächen der Oberfläche selbst parallel geht. Bei dem Aufstreuen von Sand oder Lycopodium gehen diese bewegten Körper zu schnell an die ruhenden Stellen, als dass das Auge Zeit hätte, den Verlauf der Erscheinung zu verfolgen. Das

folgende einfache Mittel gestattet, die Bewegung der schwingenden Fläche an einer bestimmten Stelle längere Zeit hindurch zu beobachten. Man bringt zu diesem Ende Lycopodium auf eine Wasserfläche, am besten, indem man die durchlöcherte Büchse, welche dasselbe enthält, mit einem feinen Gewebe überbindet, doch darf die Wasserfläche nur so überstäubt werden, daß das Lycopodium überall eine wenig zusammenhängende Fläche darstellt. Darauf taucht man eine Schreibfeder oder eine dünne Thermometerröhre in das Wasser und bringt damit Tropfen hervor an den Stellen der Körper, deren Bewegung beim Tönen untersucht werden soll. Sobald die Vibrationen beginnen, zeigen sich lebhafte Bewegungen in den halbkugelförmigen Erhöhungen, welche die Wässertropfen auf den schwingenden Flächen bilden. Ist die Erregung nicht gar zu mächtig, so zerfällt die Bewegung der Tropfen in zwei Wirbel, von der Form Fig. 12 Taf. I. Die Scheidegränze *AB* der beiden Wirbel zeigt die Richtung der an dieser Stelle parallel zur Oberfläche gehenden Bewegung an. Ist nun *CD* eine bei der Vibration der Oberfläche in Ruhe bleibende Linie, welche sich durch aufgestreuten Sand sichtbar machen läßt, so ist die Bewegung zweier Tropfen zu beiden verschiedenen Seiten der Linie *CD* durch Fig. 13 Taf. I ange deutet. Bringt man noch Sand auf die schwingende Fläche, so tritt er sogleich in die Tropfen hinein, aber die stärkste Tonerregung kann ihn nicht aus derselben herausführen. Immer bleiben die Sandanhäufungen im Innern des Tropfens, aber die Lage, obgleich immer in der Richtung der Trennungslinie der beiden Wirbel, ist in Beziehung auf den Mittelpunkt des Tropfens verschieden, je nach der Entfernung, welche der Tropfen selbst von dem Punkte der stärksten Erschütterung hat. In der Nähe dieses Punktes bleibt der Sand in der Mitte des Tropfens, in der Nähe der ruhenden Linien der schwingenden Flächen liegt er auf der Seite, welche die-

sen Linien am nächsten ist. In den Zwischenlagen liegt die Sandanhäufung zwischen dem Mittelpunkte des Tropfens und dem Rande desselben. Auf den dünnsten Blättchen von Papier, Glimmer u. s. w. kann man noch jene Wirbel bemerken, wenn man jene Blättchen mit den schwingenden Körpern verbindet. So lange die Intensität der Schwingung nicht über eine gewisse Gränze hinausgeht, zeigen sich nur zwei Wirbel; wird diese Gränze überschritten, so zerfällt die Bewegung in eine grösere Anzahl kleinerer Wirbel, welche den Wellensystemen voraufgehen, womit zuletzt die Oberfläche des Tropfens sich bedeckt. Bringt man einen solchen mit *Lycopodium* bedeckten Wassertropfen über eine Klaviersaite, so dafs diese davon umhüllt wird, oder auch zwischen zwei Saiten, so kommt der Tropfen beim Apschlagen der Saite sogleich in eine Rotationsbewegung, wobei die Pole in der Axe der Saite liegen, im Aequator erfolgt eine sehr lebhafte Drehung des *Lycopodiums*. An jeder Stelle der Saite, wohin der Tropfen gebracht wird, lässt sich die Richtung des Anschlags an die Saite durch einen plötzlich, im Augenblicke des Anschlags sichtbaren Auswuchs auf dem Tropfen erkennen, und man kann auf diese Weise wohl zu der Vermuthung geführt werden, dass sowohl hier als bei gestrichenen Saiten eine drehende Bewegung regelmässig die Saite durchläuft.

XV. Ueber ein aus fossilen Infusorien bestehendes, 1832 zu Brot gebackenes Bergmehl von den Gränzen Lapplands in Schweden; von C. G. Ehrenberg.

(Aus den Berichten der K. preuss. Academie der Wissenschaften.)

Die an Hrn. Berzelius gesandten Proben der fossilen Infusorien haben Hrn. Prof. Retzius in Stockholm, ei-

nem Schreiben von ihm zufolge, veranlaßt, die mehlartige Erde mikroskopisch zu untersuchen, welche 1832 im Kirchspiele Degernä, an den Gränzen Lapplands, während des unglücklichen Miswachses jener Jahre, mit anderem Mehle und Baumrinde vermischt, zu Brot verbakken worden war, und welche Hr. Berzelius analysirt und als mit organischen Bestandtheilen vermischte Kieselerde erkannt hatte. (S. Poggendorff's Annalen, Bd. XXIX S. 261.) Herr Professor Retzius hat auch dieses Bergmehl als aus bis 19 verschiedenen Formen von Infusionsthierchen bestehend erkannt, und die von ihm entworfenen Zeichnungen, zur genaueren Vergleichung mit den anderwärts bekannten fossilen und lebenden Formen, sammt einer Probe des Mehls Hrn. E. zugesendet. Die geschehene Vergleichung der Formen selbst hat nun erkennen lassen, daß jenes Bergmehl aus Schweden ein ganz besonderes Interesse darin darbiete, daß es bei weitem reicher an ausgezeichneten, bisher ganz unbekannten organischen Formen ist, als das ihm sonst sehr ähnliche, sehr formenreiche von Santaflora, oder als irgend einer der bekannten Kieselguhre. Es haben sich darin 24 verschiedene, nicht bloß Formen, sondern Arten von Organismen beobachten lassen. Bei weitem die Mehrzahl und die Hauptmasse sind Infusorien-Papzer aus der Familie der Bacillarien; äußerst sparsam sind dabei Schwammnadeln von *Spongien* oder *Spongillen*, den überall fossil vorkommenden und denen der lebenden *Spongilla lacustris* ganz ähnlich, endlich liegen dazwischen nicht gar selten offensbare Pollenkörner einer Pinus-Art. Von den 22 fossilen Bacillarien-Infusorien sind etwa 3 bis 5 den jetzt lebenden bekannten so völlig ähnlich, daß sie vorläufig dafür angesehen werden müssen, diese sind: 1) *Navicula viridis*, 2) *Nav. gracilis*, 3) *Gomphonema acuminatum*, vielleicht auch 4) *Navicula phoenicenteron* und 5) *Bacillaria vulgaris?* Formen, welche theils in allen Kieselgühren vorkommen, theils, wie

No. 3, nur im Bergmehl von Santafiora, oder wie No. 4 in dem von Isle de France, die auch alle bei Berlin lebend gefunden waren. Von nur fossilen, schon bekannten Formen ist die ausgezeichnete, einem Schnellrädchen ähnliche, 6) *Navicula Follis* des Casseler Polirschiefers, vorhanden. Alle übrigen 16 sind nie gesehene, meist höchst auffallende und ausgezeichnete Formen, deren Namenverzeichniß folgendes ist: 1) *Eunotia* ($\delta\upsilon\,\nu\tilde{\omega}\tau\circ\varsigma$) (eine neue Gattung der Bacillarien, wozu aus den früher bekannten Arten von *Navicula* nun *Nav. turgida*, *Zebra* und einige andere auch gehören, und welche durch eine flache und eine convexe Seite, so wie eine andere Stellung der Panzeröffnungen ausgezeichnet ist) mit neuen Arten, deren convexe Rückseite, wie bei keiner bekannten Form, meist tief gezahnt, ist: 7) *Eunotia Serra* mit 13 Zähnen, 8) *E. Diadema* mit 6 Zähnen, 9) *E. Pentodon* mit 5 Zähnen, 10) *E. Troidon* mit 3 Zähnen, 11) *E. Diodon* mit 2 Zähnen, 12) *E. Arcus* mit einfach gewölbtem, flach einzahnigem Rücken, der *N. turgida* ähnlich, 13) *E. Faba* mit zahnlosem, einfach gewölbtem Rücken. Ferner fanden sich drei gestreifte neue *Naviculae*: 14) *N. suecica*, der *N. striatula* ähnlich, 15) *N. dicephala*, der *N. platystoma* ähnlich, 16) *N. macilenta*, der *N. viridis* ähnlich, schmäler, enger gestreift; und eine glatte neue *Navicula*: 17) *N. trinodis*, der langgestreiften *N. Follis* ähnlich. Es fanden sich ferner: 18) *Fragilaria pectinalis*, doch könnte es auch *Bacillaria vulgaris?* seyn, 19) *Synedra?* *Hemicyclus*, 20) *Cocconema?* *Fusidium*, 21) *Achnanthes?* *inaequalis*, 22) *Cocconeis?* eine unbestimmbare Art. *Navicula gracilis*, sammt den übrigen *Naviculis*, bilden die Hauptmasse.

Eine besondere Bemerkung verdienen noch die Pollenkörner der Fichten. Sie scheinen zufällig in der neuesten Zeit in das Bergmehl eingemengt zu seyn; allein es haben sich sehr ähnliche Körper neuerlich auch in Feuersteinen von Delitzsch gefunden, die sich jedoch schon

als wahrscheinlich *Polythalamien* angehörige ganze Formen oder Fragmente zu erkennen gegeben haben. — Die Erde selbst wurde sammt den Skizzen der Gestalten vorgelegt. Alle von Hrn. Retzius sauber gezeichnete Formen waren, bis auf eine, im Mehl selbst wieder gefunden, und noch einige mehr; wie es denn sehr wahrscheinlich ward, daß eine fortgesetzte Untersuchung noch mehr Formen liefern werde.

XVI. *Bemerkung über astatische Magnetnadeln;* *von F. Minding.*

Es sey (Fig. 14 Taf. I) AB eine starre Linie, an deren Endpunkten zwei in einer Ebene befindliche nicht parallele Kräfte $AC=P$, $BD=Q$ angebracht sind. Man verlängere die Richtungen derselben bis zu ihrem Durchschnitte E , lege durch die Punkte A , B , E einen Kreis, ziehe aus E die Resultante der beiden Kräfte, welche den Kreis in M zum zweiten Male trifft, so ist Folgendes leicht einzusehen: Werden die Kräfte P und Q , in ihrer Ebene, um ihre Angriffspunkte A und B so gedreht, daß ihre gegenseitige Neigung AEB ungeändert bleibt, so bleibt auch die Resultante der Größte nach ungeändert, und geht beständig durch den nämlichen Punkt M .

Dieser Punkt M heisse der Mittelpunkt der beiden Kräfte P und Q . Sind dieselben einander parallel, aber nicht gerade gleich und entgegengesetzt, so wird er der Schwerpunkt.

Es ist leicht, diesen Satz auf beliebig viele Kräfte in einer Ebene auszudehnen; übrigens aber ist derselbe nur ein sehr beschränkter Fall anderer Sätze über Systeme von Kräften im Raume, welche ich im 14ten und

15ten Bande des Crelle'schen Journals für Mathematik bekannt gemacht habe, und von denen ich in einem bald herauszugebenden Handbuch der theoretischen Mechanik eine wesentlich vereinfachte Darstellung zu liefern gedenke.

Wird ferner der Punkt M als fest und mit A und B fest verbunden gedacht, so kann man das Dreieck AMB , in seiner Ebene, um M beliebig drehen, ohne das Gleichgewicht zu stören, vorausgesetzt, dass die Kräfte P und Q nach Richtung und Intensität ungeändert, an ihren Angriffspunkten A und B haften.

Nun sey (Fig. 15 Taf. I) AB die durch den Schwerpunkt S gehende Längenaxe einer Magnetnadel, GH die Richtung des Magnetismus, in welche die Axe AB tritt, sobald die Nadel der Einwirkung der magnetischen Kraft frei überlassen wird. Man denke sich die Nadel in der durch GH gehenden Verticalebene von der Lage GH aus um einen beliebigen Winkel $GSA = \alpha$ gedreht, so wird die Einwirkung des Magnetismus auf dieselbe dargestellt durch zwei gleiche und entgegengesetzte, in den Endpunkten A und B angebrachte, der Richtung GH parallele Kräfte, welche zusammen ein Kräftepaar bilden. Bezeichnet man die Intensität jeder dieser Kräfte mit m , und setzt $AB = l$, so ist $ml \sin \alpha$ das Moment dieses Kräftepaars. Es wirkt aber zugleich auf die Nadel ihr eigenes Gewicht P , in dem Schwerpunkte S angebracht, und das vorliegende System von Kräften hat offenbar einen Mittelpunkt M . Wird demnach die Nadel an einer horizontalen, auf der Richtung GH senkrechten, durch M gehenden Axe befestigt, so bleibt sie im Gleichgewicht, wie sie auch um diese Axe gedreht werde; in so fern nämlich die Richtung und Intensität des Magnetismus, wenigstens während einer gewissen Zeit, als unveränderlich betrachtet werden.

Setzt man den Abstand $SM = a$, seine Neigung gegen die Axe AB , d. i. $\angle MSA = i$, und ist SP die

Verticale, so ist offenbar auch $\angle GSP = i$; denn wenn die Axe AB in die Richtung des Magnetismus (GH) tritt, wie bei einer Inclinations-Nadel der Fall ist, so ist nothwendig SM vertical, folglich ist $\angle GSA = MSP = \alpha$, und mithin das Moment des Gewichtes P der Nadel in Bezug auf M gleich $aP \sin \alpha$. Zum Gleichgewicht wird erfordert, dass dieses Moment dem Moment des magnetischen Paars gleich sey, also $aP \sin \alpha = ml \sin \alpha$, oder $aP = ml$; mithin ist das Gleichgewicht um den Punkt M unabhängig von der Richtung der Nadel, in der angegebenen Verticalebene; wie behauptet wurde.

Wenn es möglich wäre, den Punkt M durch Versuche zu finden und seinen Abstand a vom Schwerpunkte zu messen, so ergäbe sich daraus sofort die absolute Intensität des auf die Nadel einwirkenden magnetischen Kräfepaars, in seinem Maximum (d. i. ml).

Will man die Lage des Mittelpunktes für eine beliebige Ebene finden, welche gegen die Richtung des Magnetismus unter dem Winkel γ und gegen die Verticale unter dem Winkel ε geneigt ist, so darf man statt m und P nur ihre in dieser Ebene wirkenden Componenten $m \cos \gamma$ und $P \cos \varepsilon$ in Rechnung bringen, wodurch der Abstand a' des gesuchten Mittelpunktes vom Schwerpunkte vermittelst der Gleichung $a'P \cos \varepsilon = ml \cos \gamma$ erhalten wird.

Ich gebe das Vorstehende nur als eine theoretische Bemerkung, ohne Rüksicht auf practische Anwendung.

XVII. Ueber die Zusammensetzung des Berthierits von Bräunsdorf bei Freiberg; von C. Rammelsberg in Berlin.

Bekanntlich entdeckte Berthier vor mehreren Jahren bei Chazelles in der Auvergne ein dem gewöhnlichen

Grauspiefsglanzerz sehr ähnliches Fossil, welches, seiner Untersuchung zufolge, sich als eine Verbindung von 3 Atomen Eisensulfuret mit 2 Atomen Schwefelantimon ($\text{Fe}^3 \text{Sb}^2$) betrachten lässt, und dem von Haidinger der Name Berthierit beigelegt wurde¹). Später hat Berthier zwei neue Varietäten desselben beschrieben, deren eine, von der Grube Martouret in der Auvergne, 3 Atome Schwefeleisen gegen 4 Atome Schwefelantimon ($\text{Fe}^3 \text{Sb}^4$), die andere, von Anglar im Dep. de la Creuse, nur 1 Atom von jedem der beiden Schwefelmetalle enthalten soll²).

Breithaupt hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass ein mit dem Berthierit übereinstimmendes Fossil auf der Grube »Neue Hoffnung Gottes« zu Bräunsdorf bei Freiberg vorgekommen sey³). Ich habe dieses Mineral, welches stets mit Quarz innig gemengt erscheint, untersucht, und gefunden, dass es in seiner Zusammensetzung mit dem Berthierit von Anglar übereinstimmt.

Aufser einer gewissen Menge Zink, die auch dem französischen Minerale nicht fehlt, enthält das unsrige etwas Mangan, was sich mittelst Soda vor dem Löthrohr leicht entdecken lässt.

Bei der Analyse wurde das gepülverte Mineral in Königswasser aufgelöst, wobei der eingemengte Quarz zurückblieb. Der ausgesonderte Schwefel wurde von der Flüssigkeit getrennt; diese mit Chlorbaryum zur Abscheidung der gebildeten Schwefelsäure versetzt, und, nach Entfernung des Baryüberschusses mittelst Schwefelsäure, das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Der Schwefelgehalt des getrock-

1) Diese Annalen. Bd. XI S. 478.

2) Ibid. Bd. XXIX S. 458.

3) Erdm. und Schweigger-Seidel's Journal für pract. Chemie, Bd. IV S. 279.

neten und gewogenen Niederschlags wurde, durch Oxydation desselben, mit Königswasser u. s. w. ermittelt, und die Quantität des Antimons dadurch indirect gefunden. Eisen, Zink und Mangan wurden aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, durch Ammoniumsulfhydrat gefällt, in Königswasser aufgelöst, und aus der mit Ammoniak genau gesättigten Auflösung das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak entfernt, worauf Zink und Mangan wiederum in Schwefelmetalle, hierauf in schwefelsaure Salze verwandelt und durch kaustisches Kali (annähernd) getrennt wurden.

I.

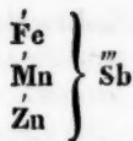
Antimon	54,338	nimmt auf:	Schwefel	20,520=75,358	["]	Sb
Eisen	11,965	-	-	7,096=	19,061	Fe
Mangan	0,456	-	-	0,265=	0,721	Mn
Zink Spuren				27,881	95,140.	
Schwefel	30,575					
	97,834.					

II.

Antimon	54,700	nimmt auf:	Schwefel	20,468=75,168	["]	Sb
Eisen	11,432	-	-	6,780=	18,212	Fe
Mangan	2,544	-	-	1,479=	4,023	Mn
Zink	0,737	-	-	0,367=	1,104	Zn
Schwefel	31,326			29,094	98,507.	
	100,739.					

In einem dritten Versuch ergaben sich 12,348 Proc. Eisen.

Betrachtet man Zink und Mangan als das Eisen zum Theil ersetzend, so sieht man, dass die Schwefelmengen, welche diese Metalle zur Bildung der angegebenen Schwefelungsstufen bedürfen, sich zu der im Schwefelantimon befindlichen fast wie 1 : 3 verhalten, und es geht daraus die Formel



hervor. Berechnet man dieselbe so, daß Zink und Mangan wegfallen (Fe Sb), so erhält man in 100 Theilen:

Antimon	$58,507 = 2$	At.
Eisen	$12,305 = 1$	-
Schwefel	$29,188 = 4$	-
	<hr/>	
	100.	

Der Berthierit von Bräunsdorf ist folglich mit dem von Anglar identisch.

XVIII. *Klima von Griechenland. Mittheilung des Kapitain Peytier an die Pariser Académie.*

(*Compt. rend. 1837, T. I p. 21.*)

Das Klima von Griechenland ist mild und veränderlich. Die Winter, in der Regel gelind, verstrecken nicht selten ohne Frost. In den drei Wintern von 1828 bis 1831, von denen Hr. P. den ersten in Korinth, die beiden andern in Nauplia zubrachte, sah er das Thermometer kaum auf 0° fallen und nur Reif erscheinen. Im ersten dieser Winter blieb jedoch zu Korinth der Schnee einige Tage liegen. Dagegen waren die drei Winter 1833 bis 1836, welche Hr. P. in Athen verlebte, stärker; das Thermometer fiel auf -3° bis 4° C., und im letzten dieser Winter hielt sich der Schnee einige Tage in der Stadt. Hienach könnte man glauben, das Klima von Athen sey weniger mild als das von Korinth; allein, dagegen ist zu bemerken, daß die Athenienser diese drei Winter für ungewöhnliche hielten, und sagten, die Baiern

hätten ihnen die Kälte mitgebracht. In gewöhnlichen Wintern fällt das Thermometer selten unter 0° , und die größten Kälten sind -3° bis -4° C.

Sehr selten sieht man Schnee in den tieferen Ebenen; Hrn. P. begegnete es nur zwei Mal in sechs Wintern. Allein auf den Bergen von 2000 bis 2500 Metern Höhe beginnt es gewöhnlich im October zu schneien. Dieser erste Schnee schmilzt jedoch, und insgemein bedecken sich die hohen Berge erst in der letzten Hälfte des Novembers mit Schnee. Im März schneit es in der Regel zuletzt, zuweilen jedoch noch im April. Ewigen Schnee giebt es auf den hohen Gebirgen Griechenlands nicht; im Sommer schmilzt er gänzlich.

Im Sommer ist die Hitze ziemlich anhaltend; sie steigt jedes Jahr im Maximo auf 40° C. (1828 in Nauplia auf $40^{\circ},5$; 1833 in Athen auf $40^{\circ},6$). Allein die Hitze tritt nur ein oder zwei Mal im Jahre ein, und nicht einmal alle Jahre. Indess ist es nicht selten, die Temperatur im Juli und August bei Tage über 30° C. steigen zu sehen. Da die Nächte in diesen beiden Monaten nicht kühl sind und fast nie erfrischender Regen fällt, so würde die Hitze drückend seyn, wenn nicht fast täglich gegen Mittag ein Meereswind sich erhöbe und die Luft so abkühle, dass man zuweilen des Morgens zwischen 7 und 8 Uhr am meisten an Hitze leidet.

Dreijährige Beobachtungen (1833 bis 1835) der täglichen Maxima und Minima gaben für die mittlere Jahres-Temperatur von Athen: $15^{\circ},57$; $15^{\circ},77$, $15^{\circ},15$ oder das Gesamtmittel = $15^{\circ},5$ C., noch ein wenig zu klein, wie Hr. P. meint.

Die Zahl der Regentage war: 86; 93 und 83, im Mittel = 87.

Im Sommer regnet es fast nie. Vom 1. Mai bis zum 1. Oct. herrscht eine außerordentliche Trockenheit; Juli und August verstreichen oft ohne einen einzigen Regentag. Die Regen fallen im Herbst, im Winter und Früh-

ling¹), besonders stark gegen das Ende des Herbsts und den Anfang des Winters, so dass sie zuweilen die, freilich schlecht gebauten, Häuser umstürzen. December und Februar sind gewöhnlich die beiden schlechtesten Monate im Jahre; der Januar ist dagegen oft ziemlich schön.

Die Stadt Livadia, am Nord-Abhange des Helicon, gilt für einen Ort, wo es häufig regnet. Hr. P. selbst fand dies bestätigt, wiewohl er dort im Mai 1834 eine Procession zur Erlangung von Regen halten sah. Auch regnet es zu Theben häufiger als in Attica, ohne Zweifel weil Attica durch die Bergkette des Kitharon und Parnes vor den vom Parnass und den Bergen auf Euboea kommenden Wolken geschützt wird, und weil diese Wolken, auch aufgefangen durch die den Messapios mit dem Oeta verbindenden Kette, in Böotien zurückgehalten werden, und oft Regen zu Theben und zu Livadia veranlassen²).

Es regnet auch oft im nördlichen Theil von Euboea, in der Umgegend der Dörfer Mendudi und Achmet-Aga, am Nordabhang der Kette, welche den Delphi mit den Bergen Kandili verbindet. Man gewahrt, dass diese Kette die von Nordosten kommenden Wolken auffängt, und dass es oft im Norden dieser Kette regnet, wenn es im Süden derselben heiter ist. Man bemerkt auch, dass der Schnee auf den erwähnten Bergen länger liegen bleibt als auf gleich hohen Bergen des Festlandes. So behält der 1745 Met. hohe Delphi seinen Schnee länger als der Parnass, obwohl seine Höhe = 2459 Met.³). Es scheint auch, als regne es häufiger in Morea als in Attica.

Im Sommer sind Gewitter selten, ausgenommen in den hohen Gebirgen; erst zu Ende des Herbstes oder zu Anfang des Winters kommen die heftigen Gewitter

1) S. Annalen, Bd. XXXVIII S. 253.

2) Vergl. die Karte auf Taf. II Bd. XXXVIII.

3) S. Annalen, Bd. XXXIX S. 587.

mit starkem Regen. Im Ganzen sind aber Gewitter nicht häufig in Griechenland; auch der Hagel ist selten.

Wolken giebt es in der schönen Jahreszeit wenig; so ist ein ganzer Monat ohne Wolken nicht ungewöhnlich, ausgenommen in den hohen Gebirgen, wo sie jedoch auch seltener sind als in den Gebirgen Frankreichs. So bemerkt man, dass der St. Elias d'Oro und der Delpi, die beiden merkwürdigsten Berge von Euboea, fast beständig in Wolken eingehüllt sind.

In den Städten am Meere bemerkt man meistens in der Nacht schwache Landwinde, welche die Seefahrer benutzen, um unter Seegel zu gehen; dagegen tritt gegen 9, 10 oder 11 Uhr Morgens ein Meerwind ein, der oft ziemlich stark ist, und die Sommerhitze erträglich macht.

In gewissen Meeresbuchten beobachtet man auch Periodicitäten im Winde; im Golf von Lepanto herrschen oft so sehr starke Winde gegen die Schlösser, wo der Golf schmal ist. Diese Winde verweilen manchmal mehrere Tage lang an einer und derselben Seite, und mit solcher Stärke, dass die Schiffe nicht wagen dürfen, die Meerenge zu befahren.

Während des Sommers sind die nördlichen und östlichen Winde häufig; sie halten zuweilen 14 Tage oder einen ganzen Monat an, sind sehr heiss und scheinen Krankheiten zu erzeugen. Mit einem solchen anhaltenden Nordwinde ist die Art von Epidemie gekommen, welche 1835 in Athen herrschte; die Südwinde dagegen sind erfrischend und gesund.

XIX. Ueber den angeblich auf die Kirche Monte Oliveto in Florenz herabgesunkenen Meteorstein; von Benzenberg.

Man erinnert sich noch wohl, dass am Ende des vorigen Jahres die meisten Zeitungen die Nachricht hatten, dass den 18. Sept. ein Feuermeteor auf die Kirche Monte Oliveto in Florenz gefallen sey, welches das 300 Pfund schwere Kreuz von dem Thurme derselben weggeschleudert hätte, und das auf ein Feld niedergefallen sey.

Auch wird man sich wohl meiner Anfrage erinnern¹⁾, wo man die Nachricht eigentlich aus der Quelle bekommen könnte, da sie fast in allen Zeitungen stände.

Ein Freund in Iserlohn, der in Florenz Geschäftsverbindungen hat, schrieb nach Florenz, und erhielt zur Antwort: »dass den 12. Sept. v. J. Morgens 10 Uhr ein Gewitter sey über die Stadt gezogen, welches sich auf den Thurm der Kirche Monte Oliveto entladen habe, und das Kreuz von demselben auf ein nahe Feld geschleudert hätte.«

Dies war also die erste Quelle. Die andere Quelle war folgende:

Ein Freund in Berlin schrieb mir: dass diese Nachricht in der Florentiner Zeitung stände. Ich schrieb also nach Florenz an den Herausgeber der dasigen Zeitung, und bat um Nachricht, wie sich die Sache eigentlich verhielt.

Unterm 12. Januar d. J. bekam ich ein Schreiben aus Florenz, von Hrn. Giov. Pedani, Herausgeber der dasigen Zeitung, welcher mir schrieb: dass nicht die Florentiner Zeitung, sondern die Zeitung von Genua dieses gehabt hätte, und dass kein Meteorstein, sondern ein Wetterstrahl auf die Kirche Monte Oliveto gefallen sey, der das Kreuz heruntergerissen und auf ein nahe Feld geworfen hätte.

Also kein Meteorstein, sondern ein Gewitter hat auf der Kirche Monte Oliveto so grossen Schaden angerichtet.

1) S. Ann. Bd. XXXIX S. 223, bei welcher Gelegenheit ich mir schon erlaubte vermutungsweise auszusprechen, was hier bestätigt wird.